

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-514872

(P2010-514872A)

(43) 公表日 平成22年5月6日 (2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 6/00 (2006.01)	C08F 6/00	3 L 1 1 3
B01J 8/28 (2006.01)	B01J 8/28	4 G 0 7 0
F26B 17/10 (2006.01)	F26B 17/10	4 J 1 0 0
F26B 21/14 (2006.01)	F26B 21/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-543434 (P2009-543434)	(71) 出願人	506126071
(86) (22) 出願日	平成19年12月12日 (2007.12.12)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(85) 翻訳文提出日	平成21年8月27日 (2009.8.27)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/063808		タ
(87) 国際公開番号	W02008/080788		イタリア国 20124 ミラノ, ヴィア
(87) 国際公開日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		・ペルゴレシ 25
(31) 優先権主張番号	06127348.8	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成18年12月29日 (2006.12.29)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーを乾燥するための方法及び装置

(57) 【要約】

不活性ガスの第1の流れによってポリマーを流動化状態に保持する、第1の分配グリッドの上方に配置されている環状の形状を有する第1の乾燥室；

該第1の乾燥室の内部に延在し、該第1の分配グリッドの下方に下向きに突き出している管状本体を具備する第2の乾燥室；

を含む、不活性ガスを用いてポリマー粒子を乾燥するための装置。

【選択図】 図2

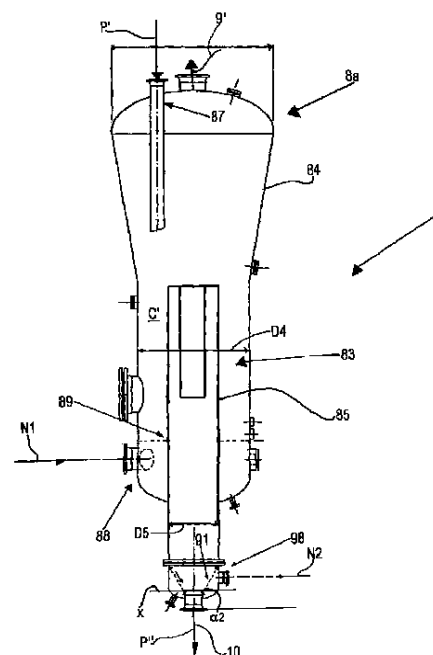


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不活性ガスの第 1 の流れを供給する第 1 の分配グリッド；

不活性ガスの第 1 の流れによってポリマーを流動化状態に保持する、該第 1 の分配グリッドの上方に配置されている環状の形状を有する第 1 の乾燥室；

該第 1 の乾燥室の内部に延在し、該第 1 の分配グリッドの下方に下向きに突き出している管状本体を具備する第 2 の乾燥室；

不活性ガスの第 2 の流れを供給する、該第 2 の乾燥室の底部に配置されている第 2 の分配グリッド；

を含む、不活性ガスを用いてポリマー粒子を乾燥するための装置。

10

【請求項 2】

該第 1 の乾燥室の上方に配置されている速度減少区域を更に含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

該第 1 の乾燥室内で室素流が螺旋状に上昇するように該第 1 の分配グリッドの孔が配向されている、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 4】

該第 2 の乾燥室が該第 1 の乾燥室と同心状である、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 5】

該第 2 の分配グリッドが、乾燥したポリマーの安息角 ϕ よりも大きな角度 α_2 で水平方向に対して傾斜している、請求項 1 に記載の装置。

20

【請求項 6】

該管状部の上端にノッチが設けられている、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 7】

不活性ガスの第 1 の流れによってポリマー粒子を流動化状態に保持する環状の形状を有する第 1 の乾燥室内でポリマー粒子を乾燥し；

ポリマー粒子を栓流で下降させて不活性ガスの第 2 の流れと接触させる管状本体を具備する第 2 の乾燥室内でポリマー粒子を更に乾燥する；

ことを含む、不活性ガスを用いてポリマーを乾燥する方法。

30

【請求項 8】

該ポリマー上に存在する全水分の 0.8 ~ 0.95 の範囲の重量フラクションを該第 1 の乾燥室内で除去する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

該第 1 の乾燥室内でのポリマーの平均滞留時間が 1 ~ 6 分の範囲である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

該第 2 の乾燥室内でのポリマーの平均滞留時間が 2 ~ 15 分の範囲である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

乾燥するポリマーがポリマーの水蒸気処理から得られる、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 12】

該不活性ガスが 85 ~ 115 の範囲の温度の乾燥室素である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

該第 1 の乾燥室に供給する不活性ガスの該第 1 の流れが、該不活性ガスの全供給量の 70 ~ 95 重量%である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 14】

不活性ガスの該第 1 の流れがサイクロン状の動きで上向きに流れて該第 1 の環状室中に螺旋状に上昇する、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い効率及び低い滞留時間でポリマー粒子を乾燥するための方法及び装置に関する。

特に、本発明は、オレフィン重合のための重合プラントの仕上げ処理区域においてポリオレフィン顆粒を乾燥するための方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

チーグラー・ナッタタイプ及びより最近ではメタロセンタイプの高い活性及び選択性を有する触媒を使用することは、固体触媒の存在下、液相又は気相中でオレフィンの重合を行う工業スケールのプロセスにおいて広範囲に用いられるようになっている。チーグラー・ナッタ触媒は、四塩化チタンのような遷移金属化合物をベースとする固体触媒成分、及びアルミニウムアルキル化合物のような触媒活性化剤として機能する有機金属化合物を含む。

10

【0003】

異なるオレフィンを重合するための幾つかの反応をチーグラー・ナッタ触媒によって触媒して、ホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーを製造することができる。得られるポリマーは、触媒成分の残渣、一定量の未反応のモノマー、及び他の揮発性化合物を含む。

20

【0004】

更に、オレフィンの重合を気相中で行う場合には、プロパン、イソブタン、イソペンタン、又は他の飽和脂肪族炭化水素のような不活性ガスを存在させることは、主として反応器の内部で重合反応から生成する熱を放散させることに寄与する機能を有する。これらの低揮発性のアルカンであっても、ポリオレフィン粒子内に吸蔵されてその中に溶解して保持される可能性がある。

【0005】

安全性、経済性、及び環境の理由のために、生成したポリオレフィンから未反応の(コ)モノマー、有機化合物、及び比較的低揮発性のアルカンを除去する必要がある。これらの化合物は全て環境に対する負荷を構成し、その幾つかは大気酸素の存在下で爆発性の混合物を形成する傾向がある。また、未転化のモノマーは、重合反応器の外側で制御されない残留重合が長時間起こる危険性も示す。更に、ポリマーから未反応のモノマーを除去することによって、これらを回収して重合反応器に再循環し、これにより原材料の消費を節約することができる。

30

【0006】

ポリマーから上記の揮発性化合物を除去することは、また、押出及びペレット化にかける高品質のポリマー顆粒を得るために、且つポリマー中にかかる化合物が存在すると下流のプロセスについてより高い安全策が要求されるので、必要である。幾つかの触媒成分は、空気、水、及び添加剤と激しく反応して危険な化合物を形成し、場合によっては得られるポリマー製品の臭気及び色に影響を与える可能性がある。

40

【0007】

窒素及び/又は水蒸気でポリマーを処理して、反応器から排出されるポリマー粒子から未反応のモノマー及び他の揮発性化合物を除去するための幾つかの方法が公知である。

例えば、US - 4,731,438は、 N_2 及び水の流れを用いることによってポリマーを処理する方法に関する。ここでは、ストリッピング剤は実質的に N_2 であり、一方、水は触媒残渣を失活させる機能を有する。垂直の容器の頂部にポリマーを導入して、容器を通して栓流状態で下降するポリマー床を形成する。水を含む窒素流を垂直の容器の底部に供給する。運転条件及び容器の内部の水分を厳格に制御することにより、ポリマー床の内部に水分前線を形成して保持することができる。この水分前線の下方ではキャリアガス中の水分濃度はその入口の値にほぼ等しく、一方この上方ではキャリアガスは事実上水を含まない。このプロセスの欠点は、窒素による未反応のモノマーのストリッピングの速度

50

が非常に低く、このため、処理のためにはポリマーを容器の内部に長時間滞留させる必要があり、したがって非常に大きな容器を用いなければならないということである。

【 0 0 0 8 】

US - 4 , 3 1 4 , 0 5 3 及び EP - 0 3 4 1 5 4 0 においても、水蒸気に富むが、実質的に窒素がストリッピング剤となる量の N_2 流でポリマーを処理するプロセスが開示されている。低いストリッピング速度及びその結果として生じる高い滞留時間に加えて、上記の方法の限界及び欠点は、低分子量のモノマーを窒素から分離することが困難で、そのため重合プラントのモノマー回収区域において複雑で大型で高価な装置が必要であることから導かれる。したがって、未反応のモノマーを回収して重合反応器に再循環することは高価で複雑になる。更に、1 - ブテン、1 - ヘキセン、エチリデンノルボルネンのような高沸点の未反応モノマーの場合には、速度は更に遅く、したがって上記記載の問題は激化する。他の欠点は、長い処理時間のために上記の方法を、粘着性、即ち凝集する高い傾向を有して容器の内部でポリマー塊の形成を引き起こす可能性があるポリマーの仕上げ処理には適用することができないという事実によって与えられる。

10

【 0 0 0 9 】

EP - 0 8 0 8 8 5 0 及び EP - 1 3 4 8 7 2 1 においては、メタロセン触媒を用いて触媒する重合反応によって得られるオレフィンポリマーにおける臭気の発生を減少させる方法が開示されている。これらの特許の教示によれば、シクロペンタジエニル骨格を有するリガンドが臭気発生源である。かかるリガンドは、ポリオレフィンを水又はアルコールのようなリガンド分解剤と接触させてポリオレフィン中に含まれる残留リガンドを分解する工程、及び次にかかるポリオレフィンを不活性ガス、好ましくは窒素の流れの中で加熱することによって分解されたりガンドを除去する工程を含む方法によって効率的に除去することができる。

20

【 0 0 1 0 】

US - 4 , 3 3 2 , 9 3 3 においては、ポリマー粉末を処理してその触媒残渣及び揮発性化合物の含量を減少させる方法が記載されている。この方法は、ポリマー粉末の上方に 1 0 5 ~ 1 4 0 の温度の過熱水蒸気流を流し、ポリマーをかかるとして保持して、これにより水蒸気の凝縮を防ぐことを含む。過熱水蒸気流は、流動状態のポリマー粒子を含む容器の底部に連続的に導入する。ポリマーの温度を 1 0 5 ~ 1 4 0 の温度に上昇させるのに必要な熱を、流動化ポリマー床内に浸漬されている好適な熱交換器によってシステムに供給する。更に、水蒸気の凝縮を防ぐために、容器の壁を外部ジャケットによって加熱する。水蒸気の凝縮を避けるために必要な高い温度、更にポリマー床の内部に突き出している熱交換器の存在のために、この処理は、内部の熱交換器及び反応器壁に容易に接着する粘着性のポリマーの仕上げ処理に適用するのには全く好適ではない。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 US - 4 , 7 3 1 , 4 3 8

【 特許文献 2 】 US - 4 , 3 1 4 , 0 5 3

【 特許文献 3 】 EP - 0 3 4 1 5 4 0

【 特許文献 4 】 EP - 0 8 0 8 8 5 0

【 特許文献 5 】 EP - 1 3 4 8 7 2 1

【 特許文献 6 】 US - 4 , 3 3 2 , 9 3 3

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

上記に記載の従来技術の方法は全て、ポリオレフィンを仕上げ処理するためのプロセスにおいてある程度の水蒸気 / 水を使用することを含んでいるが、これらの方法においては、ポリマー粒子を下流の装置において用いる前に有効に且つ迅速に乾燥する乾燥工程は教示されていない。ポリマー粒子を水蒸気及び / 又は水を含む流れで処理した場合には、ポ

50

リマーから水を完全に除去するために湿潤状態のポリマーを乾燥工程にかける必要がある。そうでなければ、湿潤状態のポリマー顆粒は押出装置内で深刻な障害を引き起こす可能性がある。即ち、取り込まれた水が高い押出温度によって不可避免的に蒸発して、押出器を通して流れる溶融ポリマー物質の均一性及び流動性が損なわれる可能性がある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

ここで、本出願人は、乾燥装置の内部でのポリマーの比較的低い滞留時間で、ポリマー粒子を向上した効率性で乾燥することができる方法及び装置を見出した。

したがって、本発明の第1の対象は、

不活性ガスの第1の流れを供給する第1の分配グリッド；

10

不活性ガスの第1の流れによってポリマーを流動化状態に保持する、該第1の分配グリッドの上方に配置されている環状の形状を有する第1の乾燥室；

該第1の乾燥室の内部に延在し、該第1の分配グリッドの下方に下向きに突き出している管状本体を具備する第2の乾燥室；

不活性ガスの第2の流れを供給する、該第2の乾燥室の底部に配置されている第2の分配グリッド；

を含む、不活性ガスを用いてポリマー粒子を乾燥するための装置である。

【0014】

本発明の乾燥装置の特定のデザインにより、ポリマー顆粒からの水の除去の全効率が大きく向上し、それによりポリマーの滞留時間が短い場合においても乾燥したポリマーが得られる。

20

【0015】

加熱不活性ガスの流れによって第1の乾燥室の内部においてポリマー顆粒が流動化状態に保持され、同時にポリマーは第2の乾燥室に沿って栓流状態で下降する。2つの別個の乾燥室が存在し、かかる2つの乾燥室内で異なる流動状態が保持されることにより、水の除去を完了するのに必要な全滞留時間が大きく減少し、これにより乾燥器の全体的な寸法が減少する。

【0016】

第1の乾燥室は第2の乾燥室よりも大きな寸法を有していて、かかる第1の室内でポリマーの流動化状態を形成することで、ポリマーからの水の除去が短い平均滞留時間で起こり、これは乾燥する粒子の流動化を用いて運転する乾燥器の典型的な特徴である。しかしながら、このタイプの乾燥器の深刻な欠点は、ポリマー粒子が流動化ポリマー床の内部でランダムに動き、このために乾燥ガスとのそれぞれの接触時間が粒子間で大きく異なり、したがって、粒子の少量のフラクションが装置内へ導入された直後に乾燥器から排出される可能性があり、低い乾燥効果がもたらされるということである。この理由のために、流動化状態で運転する乾燥器の効率は最良ではない。

30

【0017】

本発明の装置は、ポリマー粒子が流動化状態ではないが、これを重力によって「栓流」で強制的に下降させて乾燥不活性ガスの第2の流れと接触させる第2の乾燥室を、第1の乾燥室の下流に備えるという条件の下に上記の技術的問題点を解決する。「栓流」状態によって、乾燥ガスとの接触時間が全てのポリマー粒子に関して実質的に同等となり、このために、水の除去を、全ての粒子に関して、第1の乾燥室内で有効に乾燥されなかったものに関しても実質的に完了させることができることが確保される。

40

【0018】

上記の説明を考慮すると、本発明の乾燥装置によって、向上した効率で且つ短い滞留時間でポリマー粒子の乾燥を行うことができる。

したがって、本発明の第2の対象は、

不活性ガスの第1の流れによってポリマー粒子を流動化状態に保持する、環状の形状を有する第1の乾燥室内でポリマー粒子を乾燥し；

ポリマー粒子を栓流で下降させて不活性ガスの第2の流れと接触させる、管状本体を具

50

備する第２の乾燥室内でポリマー粒子を更に乾燥する；
ことを含む、不活性ガスを用いてポリマーを乾燥する方法である。

【００１９】

本発明の乾燥方法によれば、ポリマーに含浸されている水の殆どを、流動化状態で運転する第１の乾燥室内で除去する。特に、全ての水の約０．８～約０．９５の重量フラクションを第１の乾燥室内で除去する。水の残りの部分は、「栓流」で運転する第２の乾燥室内でポリマーから除去する。

【００２０】

第１の室内で形成されている流動化状態により、水の殆どをポリマーから非常に短い滞留時間で除去することができる。環状の室内での平均滞留時間は、概して、１～６分、好ましくは２～５分の範囲である。

10

【００２１】

他方、第２の乾燥室を形成する環状部分は減少した容積を有するようにデザインされており、これにより「栓流状態」が形成された場合でも、ポリマーの滞留時間は同様に低くなる。第２の乾燥室内での平均滞留時間は、２～１５分、好ましくは５～１０分の範囲である。

【００２２】

したがって、ポリマーは、本発明の乾燥装置内において、約３～約２０分、好ましくは５～１５分の範囲の全滞留時間を有する。更に、ポリマーの特定の流動状態のために、チャネリングを回避してポリマーからの水の完全な除去を確保することができる。

20

【００２３】

本発明の方法及び装置の代表的な工業用途は、重合プラントの仕上げ処理区域、特にポリマー粒子中に溶解している未反応のモノマーを除去するために製造されたポリオレフィンに水蒸気流と対向流で接触させるポリマーの水蒸気処理から得られるポリマー粒子の乾燥である。一般に、ポリマー粒子は、８５～１１０の範囲の温度で水蒸気処理から得られる。乾燥装置内に導入されたら、ポリマー顆粒を被包する水層が加熱乾燥ガスの流れによって蒸発する。したがって、乾燥プロセス中においては、水の蒸発によってポリマー粒子から熱が吸収されるので、ポリマーは冷却される。したがって、乾燥プロセスの終了時には、ポリマーは乾燥器中への入口よりも低い温度を有する。

【００２４】

30

本発明方法においては、約８５～１１５の範囲の温度の乾燥不活性ガス流を用い、かかる温度は、処理する特定のポリマーを考慮し、ポリマーの軟化及びその結果生じる乾燥器内の閉塞を回避するように選択される。好ましくは、乾燥不活性ガスとして窒素を用いる。

【００２５】

環状室に供給する乾燥不活性ガスの量は、乾燥装置への不活性ガスの全供給量の７０～９５体積％に相当する。

水蒸気に富む窒素流が、本発明の乾燥装置から副生成物として排出される。かかる不純窒素は、圧縮及び引き続いて冷却にかけて水を凝縮し、液体分離器内で凝縮物を分離除去した後、精製された窒素を熱交換器内で好適な温度に加熱し、乾燥器の底部に再導入し、これによって加熱窒素の閉止ループを形成する。したがって、除去された水を窒素から分離することは、技術的に簡単で、高価な分離工程を必要としない。

40

【００２６】

本発明の乾燥方法から得られるポリマー粒子は、無視できる量の水を含み、したがっていかなる危険性もなしに押出及びペレット化のような引き続く下流の工程に送ることができる。

【００２７】

非限定的な実施例によって本発明の一態様を示す添付の図面を参照すれば、本発明はより良好に理解されかつ実施されるであろう。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 8 】

【図 1】図 1 は、ポリオレフィンの水蒸気処理の後に本発明の乾燥方法及び装置を用いる、重合反応器から排出されるポリオレフィン顆粒の仕上げ処理方法の概略部分図である。

【図 2】図 2 は、本発明による乾燥装置の概略正面図である。

【図 3】図 3 は、本発明の乾燥装置の内部の透視図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

一例として、プロピレンのホモポリマー又はコポリマーのようなポリオレフィンを製造するためのプラントを図 1 に示す。かかるプラントにおいては、重合反応は、単一か又は複数の工程か、或いは例えば E P - 0 5 1 7 1 8 3 に記載されているような公知の方法の 1 つで行うことができる。

10

【 0 0 3 0 】

図 1 を参照すると、ポリマーを製造するためのプラントの仕上げ処理区域において用いる仕上げ処理装置 1 0 0 が示されており、仕上げ処理装置は、フラッシュ室 1、ポリマーを飽和水蒸気で処理する第 1 の容器 4、ポリマーを乾燥室素で乾燥する第 2 の容器 8 を含む。

【 0 0 3 1 】

気相中、又はその代わりに液相中で行う重合プロセスから、ポリマー顆粒を含む生成物 B が排出される。

生成物 B は、ポリマー顆粒を、本発明の仕上げ処理プロセスを用いてポリマーから除去しなければならない未反応のモノマー及び触媒残渣と一緒に含む。ポリマー顆粒は、好ましくは、約 0 . 3 ~ 4 m m の寸法で、大きな粗度を有し、したがって大きな比表面積を有する球状形状を有する。

20

【 0 0 3 2 】

フラッシュ室 1 内で結晶性ポリマーを処理する場合には約 1 0 0 ~ 1 1 0 の温度に到達させてよく、他方、非常に粘着性のポリマーを処理する場合には温度を約 6 0 ~ 9 0 に保持することができる。いずれの場合においても、フラッシュ室 1 内の温度は、ポリマー粉末の軟化を防ぐような値に保持する。上記記載の運転条件により、主として未反応のモノマーである生成物 B 内に存在する気相の一部が固体のポリマーから揮発する。

【 0 0 3 3 】

生成物 B から分離された気体は、フラッシュ室 1 から、気体ライン 2 を通って室 1 の上部区域から排出され、これを圧縮した後に再循環ライン R によって重合反応器に再循環し、一方、ポリマー P は供給ライン 3 を通してフラッシュ室 1 の底部から排出され、これを水蒸気処理装置 4 の頂部に供給して、本発明の水蒸気処理工程 (1) を行う。水蒸気処理装置 4 の底部には、水蒸気ライン 5 を通して飽和水蒸気 V を供給する。ポリマー P から放出される揮発性の気体化合物 G は、ライン 6 を通して水蒸気処理装置 4 のヘッドから引き抜かれる。水蒸気処理装置 4 の底部から精製されたポリマー P ' が排出される。気体化合物 G は、水蒸気、未反応のモノマー、及び触媒系に由来する高沸点触媒成分を含む。水蒸気から気体成分を分離することは、簡単で効率的であり、公知の方法にしたがって実施することができ、大型であるか又は複雑な装置を必要としない。かかる分離により、一面では未反応のモノマーを回収して重合反応器へ再循環することができ、他方では水が得られる。

30

40

【 0 0 3 4 】

流れ G は、まず、気体流 G に連行されている微細ポリマー粒子をそれから分離するためのサイクロン分離器 1 0 1 に供給する。かかる微粒子を水蒸気処理装置 4 中に再導入し、一方気体化合物を凝縮器 1 0 2 に供給して、ここで気体化合物を冷却して水蒸気及びより重質の炭化水素の凝縮を行って、気体フラクション G ' 及び凝縮フラクション C を得る。

【 0 0 3 5 】

気体フラクション G ' は、圧縮器 1 0 3、次に乾燥器 1 0 4 に供給され、その後、フラッシュ室 1 からの気体ライン 2 と混合されて、これにより再循環ライン R を通して重合反

50

応器に再循環される。

【0036】

凝縮フラクションCは、重力分離器105に供給されて、ここで高分子量の炭化水素106を水相W1から分離する。水相W1は、残留炭化水素の存在を除去した後に水貯留槽内に排出することができる。

【0037】

水蒸気処理装置4の底部から排出されるポリマーP'を、ライン7を通して乾燥器8のヘッド部分8aに供給し、一方、乾燥不活性ガス、好ましくは乾燥窒素の流れをラインN1及びN2を通して乾燥器8の底部に供給する。乾燥不活性ガスによって、従前に水蒸気処理装置4内でポリマー顆粒上に凝縮した水蒸気をポリマー粒子から除去することができる。乾燥されたポリマーP'がライン10を通して乾燥器8の底部から排出される。乾燥器8の上部区域からは気体流9'が得られ、かかる気体流は主として窒素を水蒸気と一緒に含む。

10

【0038】

次に、気体流9'を更なるサイクロン分離器107に供給して、ここで微粒子を気体から分離し、かかる微粒子を乾燥器8の頂部に再循環し、一方、気相109を更なる凝縮器108に供給して、ここで水蒸気を凝縮し、水W2として窒素から分離する。得られた水W2の流れは水貯留槽内に排出することができ、一方、窒素はラインG'を通して圧縮器110に送られ、熱交換器111を用いて加熱され、次にラインN1及びN2を通して乾燥器8の底部に再循環される。

20

【0039】

乾燥器8から排出されるポリマーP'は、水、揮発性化合物、及び触媒残渣を含まず、高い純度を有しており、その後の処理操作において処理することができる。ポリマーP'は、仕上げ処理プロセスに供給される生成物Bとほぼ同等の温度であり、他の処理にかけることなく下流のプロセスにおいて用いることができる。

【0040】

図2は、本発明の乾燥装置の概略正面図を示す。乾燥器8は、ヘッド部分8a、実質的に環状の形状を有する第1の乾燥室83、ヘッド部分8aと第1の乾燥室83の間に配置されている速度減少区域84、並びに第1の乾燥室83の直径D4よりも小さい直径D5を有する管状体85を備えている。

30

【0041】

ポリマー粒子は、乾燥器8の底部に供給される乾燥窒素の上向流によって、第1の乾燥室83の内部に流動化状態で保持される。速度減少区域84は、第1の乾燥室83からヘッド部分8aに拡がるような形状である。これにより、流動化ガスの速度を減少させて、それにより出口9'を通る気体によって連行される可能性のある微粒子のフラクションを最小にすることができる。

【0042】

図1の水蒸気処理装置4内の凝縮水蒸気に富むポリマー粒子P'は、乾燥器8の速度減少区域84の内部に突き出している長い供給導管87によって乾燥器8に供給される。供給導管87は、ポリマー粒子を第1の乾燥室83の中央領域内に直接送って、これにより最終的に気体出口9'を通して排出される気体の上向流によって連行される固体粒子の量を最小にするように特に長くされている。

40

【0043】

窒素の第1の流れN₁を、乾燥ガスとして、第1の乾燥室83の底部に配置されている入口88において乾燥器8に供給する。かかる窒素の第1の流れN₁は、環状形状を有する第1の分配グリッド89を通して室83内に分配する。

【0044】

乾燥窒素の第2の流れN₂を、管状体85の底部に配置されている入口98に供給して、第2の分配グリッド91を通して管状体85内に分配する。

分配グリッド91は、乾燥されたポリマーの安息角φよりも大きい角度α₂で水平方向

50

x に対して傾斜していて、これにより、ポリマー P' を重力によって下降させて、管状体 85 の底部内に閉塞が起こるのを防ぐことができる。第 1 の分配グリッド 89 及び第 2 の分配グリッド 91 はいずれも、乾燥室素の第 1 の流れ N1 及び第 2 の流れ N2 をそれぞれ乾燥器 8 内に分配するための複数の分配孔を有している。

【0045】

乾燥器 8 の内部の透視図である図 3 においてより良好に示されるように、管状体 85 は、実質的に円筒形の形状を有していて、第 1 の乾燥室 83 と同心状である。

乾燥器 8 の内部に管状体を配置することにより、2 つの別個の乾燥室：環状室 83 によって示される第 1 の乾燥室、及び管状体 85 の内部に配置される第 2 の乾燥室；を画定することができる。管状体 85 の上部は第 1 の分配グリッド 89 の上方に伸長し、一方、管状体 85 の下部は第 1 の分配グリッド 89 の下方に下向きに突き出している。

【0046】

第 2 の乾燥室は第 1 の乾燥室の下流に配置され、即ち、ポリマー粒子は、まず環状室 83 内を、次に管状体 85 に沿って流れる。第 1 の乾燥室 83 においては、ポリマーは、第 1 の分配グリッド 89 を通して流入する乾燥室素の上向流によって流動化状態にされながら乾燥される。第 2 の乾燥室、即ち管状体 85 の内部においては、ポリマー粒子は、実質的に栓流状態で下向きに流れて、図 2 における入口 98 を通して供給される乾燥室素の第 2 の流れと衝突する。

【0047】

乾燥器 8 内に導入されたポリマーは、ほぼ一定に維持される一定のレベルまで環状室 83 に充填され、ポリマー床 C' 中に均一に拡散されてポリマーの顆粒のそれぞれの殆どと接触してポリマーを環状室 83 内で流動状態に保持する室素流によって流動化されている流動化ポリマー床 C' を形成する。

【0048】

第 1 の分配グリッド 89 内の孔の特定の配向及び分布により、室素流は図 3 において矢印 F6 によって示されるようにサイクロン状の動きで上向きに流れて、環状室 83 中に螺旋状に上向きに流れる。管状体 85 の上端にノッチ 86 が設けられている。ポリマー粒子が曝される乱れたランダムな動きのために、その一部はノッチ 86 に導入され、これにより環状室 83 から管状体 85 中に通過する。管状体 85 の内部においては、ポリマーはこれ以上流動化状態にはならず、栓流で下向きに下降することができる。

【0049】

また、管状体 85 には、第 1 の分配グリッド 89 の直上に配置され、緊急停止の場合に環状室 83 を空にする機能を有する開口 853 も設けられている。

環状室 83 内の流動化状態により、ポリマー顆粒上に凝縮した水の殆どを除去することができる。一方、管状体 85 内の栓流状態により、ポリマーの乾燥を高効率で完了することができる。これは、短い滞留時間で乾燥したポリマー P' を乾燥器 8 の出口 10 から排出することができることを示唆する。

【0050】

以下の実施例によって、その範囲を限定することなく本発明を更に説明する。

【実施例】

【0051】

実施例 1：

重合条件：

ループ反応器内での液体モノマーのスラリー重合を用いてポリプロピレンを製造した。

【0052】

重合触媒として、

- ジエチル - 2, 3 - ジイソプロピルスクシネートを内部ドナー化合物として用いる WO - 00 / 63261 の実施例 10 に記載されている手順を用いて製造したチタン固体触媒成分；
- 共触媒としてトリエチルアルミニウム (TEAL)；

10

20

30

40

50

- 外部ドナーとしてジシクロペンチルジメトキシシラン；
を含むチーグラ－・ナッタ触媒を用いた。

【0053】

ループ反応器内において、分子量調整剤として H_2 を用いてプロピレンを重合した。この反応器にはモノマーは供給しなかった。補給プロピレン及び水素をループ反応器に連続的に供給した。プロピレンの重合を、70 の温度及び34 bar 絶対圧の圧力において行った。

【0054】

ループ反応器から連続的に排出されるポリプロピレンのスラリーをジャケット付きの管の内部に強制的に流し、そこで加熱して85 の温度に到達させて、これにより液相を蒸発させた。引き続いて、得られたポリプロピレン及び蒸発したモノマーの流れをフラッシュタンク（図1における参照番号1）内に導入し、そこで蒸発したモノマーをポリマー粒子から分離した。

【0055】

水蒸気処理工程：

3000 kg / 時のポリプロピレンをフラッシュタンク1の底部から連続的に排出し、蒸気処理装置（図1における参照番号4）内で蒸気処理にかけた。

【0056】

蒸気処理装置4の入口におけるポリマー粒子の温度は約70 であった。飽和水蒸気を、主として水蒸気処理装置4の底部に1800 kg / 時（処理するポリオレフィン1000 kg あたり60 kg の水蒸気に相当する）に等しい全流速で供給した。

【0057】

ポリマー粒子は重力によって水蒸気処理装置に沿って落下し、これにより飽和水蒸気の上向流と対向流で接触した。運転条件は、水蒸気処理装置内において105 の温度及び1.2 bar 絶対圧の圧力が保持されるようなものであった。水蒸気処理装置内でのポリマーの平均滞留時間は20分であった。上記に示す運転条件下において、約1000 kg / 時の水蒸気が凝縮し、これによりポリオレフィン粒子の周囲に水層が形成された。飽和水蒸気の残りの量は、ストリップング剤として機能し、水蒸気処理装置4の頂部から排出した。

【0058】

水蒸気処理装置の底部から排出されるポリプロピレン粒子を、本発明の乾燥装置に送った。

乾燥工程：

図2及び3を参照して、105 の温度のポリプロピレン粒子を、供給導管87を通して乾燥器8の第1の乾燥室83に導入した。第1の乾燥室83の内部において、乾燥室素の上向流によってポリマー粒子を流動化状態に保持した。110 の温度の約13000 m^3 / 時の乾燥室素を、ラインN1を通して乾燥室83の底部に配置されている流動化グリッド89に供給した。

【0059】

110 の温度の約2000 m^3 / 時の乾燥室素を、管状体85の底部に配置されている入口98に供給し、分配グリッド91を通して管状体85内に分配した。第2の乾燥室、即ち管状体85の内部においては、ポリマー粒子は実質的に栓流状態で下向きに流れて、乾燥室素の第2の流れと衝突した。

【0060】

第1の乾燥室83内でのポリマーの滞留時間は僅か2分であり、一方、第2の乾燥室85内でのポリマーの滞留時間は10分であった。

乾燥室素との接触によって、ポリオレフィン粒子の周囲の水が蒸発し、またポリマー粒子の冷却が起こった。実際、乾燥器8の出口におけるポリオレフィンの温度は78 の値に低下した。

【0061】

10

20

30

40

50

乾燥器 8 の頂部から水蒸気に富む窒素流が得られ、これを凝縮にかけて窒素から水蒸気を分離した。次に、分離された窒素を圧縮し、熱交換器内で加熱し、供給ライン N 1 及び N 2 を通して再び乾燥器 8 の底部に再導入し、これにより加熱窒素の閉止ループを形成した。

【 0 0 6 2 】

本発明の乾燥装置の出口 1 0 から完全に乾燥したポリオレフィンが排出された。

実施例 2 :

重合条件 :

ループ反応器内での液体モノマーのスラリー重合を用いてプロピレン / エチレン / 1 - ブテンコポリマーを製造した。実施例 1 と同じチーグラ - ナッタ触媒を用いた。プロピレンが主モノマーであり、2 . 5 重量 % のエチレン及び 4 . 8 重量 % の 1 - ブテンを含む最終的なプロピレンコポリマーが得られるように、エチレン及び 1 - ブテンをループ反応器に供給した。ループ反応器内でのスラリー重合を、6 2 の温度及び 3 4 b a r 絶対圧の圧力で行った。

10

【 0 0 6 3 】

ループ反応器から連続的に排出されるコポリマーのスラリーをジャケット付きの管の内部に強制的に流して、ここで加熱して 7 8 の温度に到達させて、これにより液相を蒸発させた。引き続いて、得られたポリプロピレン及び蒸発したモノマーの流れをフラッシュタンク内に導入し、ここで蒸発したモノマーをポリマー粒子から分離した。

【 0 0 6 4 】

20

水蒸気処理工程 (a) :

フラッシュタンクの底部から 2 0 0 0 0 k g / 時のコポリマーを連続的に排出し、これを水蒸気処理装置 4 の頂部に送った。

【 0 0 6 5 】

水蒸気処理装置に導入されるポリオレフィンの温度は約 6 5 であつた。水蒸気処理装置 4 に供給される飽和水蒸気的全流速は 1 8 0 0 k g / 時に等しく、これは処理するポリオレフィン 1 0 0 0 k g あたり 9 0 k g の水蒸気に相当した。

【 0 0 6 6 】

ポリマー粒子が重力によって水蒸気処理装置に沿って落下し、これにより飽和水蒸気流と対向流で接触した。運転条件は、水蒸気処理装置内において 1 0 5 の温度及び 1 . 2 b a r 絶対圧の圧力が保持されるようなものであつた。水蒸気処理装置内でのポリマーの平均滞留時間は 3 0 分であつた。

30

【 0 0 6 7 】

上記に示す運転条件下において、約 8 6 0 k g / 時の水蒸気が凝縮し、これによりポリオレフィン粒子の周囲に水層が形成された。飽和水蒸気のリ余りの量は、ストリップング剤として機能し、水蒸気処理装置 4 の頂部から排出した。水蒸気処理装置の底部から排出されるポリオレフィン粒子は、本発明の乾燥装置に送った。

【 0 0 6 8 】

乾燥工程 (b) :

1 0 5 の温度のポリプロピレン粒子を、供給導管 8 7 を通して乾燥器 8 の第 1 の乾燥室 8 3 に導入した。第 1 の乾燥室 8 3 の内部において、乾燥窒素の上向流によってポリマー粒子を流動化状態に保持した。1 1 0 の温度の約 1 1 7 0 0 m³ / 時の乾燥窒素を、ライン N 1 を通して、乾燥室 8 3 の底部に配置されている流動化グリッド 8 9 に供給した。

40

【 0 0 6 9 】

1 1 0 の温度の約 1 3 0 0 m³ / 時の乾燥窒素を、管状体 8 5 の底部に配置されている入口 9 8 に供給し、分配グリッド 9 1 を通して管状体 8 5 内に分配した。第 2 の乾燥室内において、ポリマー粒子は実質的に栓流状態で下向きに流れて、乾燥窒素のこの第 2 の流れと衝突した。

【 0 0 7 0 】

50

第 1 の乾燥室 8 3 内でのポリマーの滞留時間は僅か 3 分であり、一方、第 2 の乾燥室 8 5 の内部でのポリマーの滞留時間は 1 4 分であった。

乾燥室素との接触によってポリオレフィン粒子の周囲の水層が蒸発し、これによってポリマー粒子の冷却も起こった。実際、乾燥器 8 の出口におけるポリオレフィンの温度は 7 2 の値に低下した。

【 0 0 7 1 】

乾燥器 8 の頂部から水蒸気に富む窒素流が得られ、これを凝縮にかけて窒素から水蒸気を分離した。次に、分離された窒素を圧縮し、熱交換器内で加熱し、供給ライン N 1 及び N 2 を通して乾燥器 8 の底部に再導入し、これにより加熱窒素の閉止ループを形成した。

【 0 0 7 2 】

本発明の乾燥室の出口 1 0 から完全に乾燥したポリオレフィンが排出された。

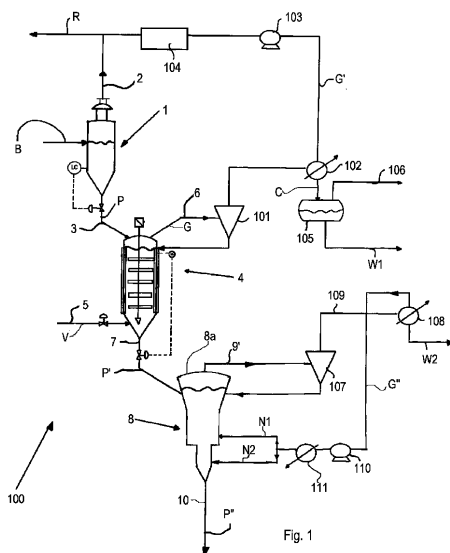
【符号の説明】

【 0 0 7 3 】

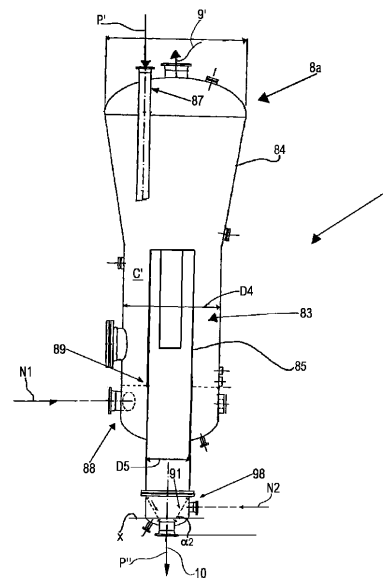
- 8 乾燥器
- 8 3 第 1 の乾燥室
- 8 5 管状体
- 8 7 供給導管

10

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

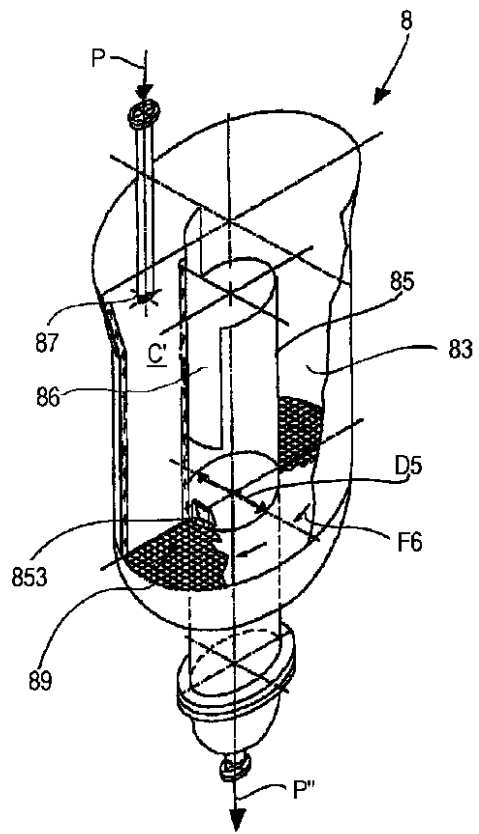


Fig. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F26B3/08 F26B21/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F26B B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 178 252 A (HEAD WRIGHTSON AND COMPANY LTD [GB]) 21 January 1970 (1970-01-21) the whole document	1,5 7
A		
X	US 5 199 184 A (ROSSE ROGER [CH]) 6 April 1993 (1993-04-06) the whole document	1-4,7,9, 13 6,14
Y		
Y	US 5 797 989 A (GEISSBUEHLER HANS [CH] ET AL) 25 August 1998 (1998-08-25) the whole document	6
Y	US 3 529 359 A (FUKUYO MASAICHI) 22 September 1970 (1970-09-22) the whole document	14
	-/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 September 2008		Date of mailing of the international search report 02/10/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Silvis, Henk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063808

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 668 041 A (SYNDNEY KNIBBS NORMAN VICTOR) 2 February 1954 (1954-02-02) the whole document -----	1,2,4,5
A	FR 1 478 224 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 21 April 1967 (1967-04-21) the whole document -----	1,5,7,9, 12
A	US 2 728 642 A (DOUGLAS CUNNINGHAM MARION ET AL) 27 December 1955 (1955-12-27) -----	
A	GB 873 832 A (GAS COUNCIL) 26 July 1961 (1961-07-26) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063808

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1178252	A	21-01-1970	NONE	
US 5199184	A	06-04-1993	WO 8911073 A1 DE 3882531 D1 EP 0371971 A1 JP 3500501 T	16-11-1989 26-08-1993 13-06-1990 07-02-1991
US 5797989	A	25-08-1998	CN 1135401 A DE 19500383 A1	13-11-1996 11-07-1996
US 3529359	A	22-09-1970	GB 1190287 A	29-04-1970
US 2668041	A	02-02-1954	NONE	
FR 1478224	A	21-04-1967	NONE	
US 2728642	A	27-12-1955	NONE	
GB 873832	A	26-07-1961	FR 1187028 A	04-09-1959

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 ペンツォ , ジュゼッペ

イタリア国 4 6 0 4 7 マントヴァ , モンタナーラ・ディ・クルタトーネ , ヴィア・セガンティ
ーニ 1 6

(72)発明者 ミキエリン , ルチアーノ

イタリア国 4 6 0 3 0 マントヴァ , ヴィルジリオ , ヴィア・スカルセリーニ 5

(72)発明者 リナルディ , ロベルト

イタリア国 4 6 1 0 0 マントヴァ , ヴィア・ティト・スペリ 1 1

Fターム(参考) 3L113 AA07 AB04 AC01 AC05 AC28 AC45 AC46 AC67 AC79 AC86

BA02 DA01 DA10

4G070 AA01 AB06 BB34 BB35 CA16 CB03 CC02 CC06 CC20

4J100 AA03P FA19 GC25