

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4824583号
(P4824583)

(45) 発行日 平成23年11月30日(2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int. Cl. F 1
C 0 8 F 2/01 (2006.01) C 0 8 F 2/01

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-552612 (P2006-552612)	(73) 特許権者	504469606 トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・ フェリュイ ベルギー・ビー-7181セネフ (フェリ ユイ) ・ゾーヌアンデユストリエルシー
(86) (22) 出願日	平成17年2月8日(2005.2.8)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(65) 公表番号	特表2007-522310 (P2007-522310A)	(72) 発明者	フォアルジュ, ルイ ベルギー国 1700 デイルピーク ス レーテルパストラート 4
(43) 公表日	平成19年8月9日(2007.8.9)	(72) 発明者	ヴァン カンプ, カール ベルギー国 9120 ベーベルン-ヴァ ス ペペルコレン 9
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/050531	審査官	松元 洋
(87) 国際公開番号	W02005/080443		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成17年9月1日(2005.9.1)		
審査請求日	平成20年2月8日(2008.2.8)		
(31) 優先権主張番号	04100579.4		
(32) 優先日	平成16年2月13日(2004.2.13)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

(54) 【発明の名称】 スラリーループ反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

各ループ反応装置が下記(1)~(7)：

(1) エチレン、任意成分のコモノマー、重合触媒、液体希釈剤および固体のオレフィンポリマー粒子から成るポリマーのスラリーの流れラインを規定する互いに連結した複数のパイプP、

(2) モノマー、任意成分のコモノマー、希釈剤および任意成分の水素を反応装置へ送る手段、

(3) 反応装置へ重合触媒を送る手段、

(4) 上記反応装置中でのポリマーのスラリーの循環を維持するのに適したポンプ、

(5) ポリマーのスラリーを沈降させるために反応装置のパイプPに連結した一つまたは複数の沈殿レグ、

(6) 沈殿レグの出口に連結された一つまたは複数の制御弁、

(7) 沈降したポリマーのスラリーを反応装置から排出するための一つまたは複数のフラッシュライン、

から成る、モノマーと任意成分のコモノマーの重合プロセスに適した1セットのループ反応装置として定義される装置において、

上記ループ反応装置の各々が3方向またはそれ以上の方向の多方向末端を有する3方向または多方向弁(three-or-more-way valve)を有し、末端の一つAが上記の一つまたは複数の制御弁の出口に位置していることを特徴とする装置。

10

20

【請求項 2】

モノマーがエチレンである請求項1に記載の装置。

【請求項 3】

上記の3方向または多方向弁の各々の他の末端Bが上記の一つまたは複数のフラッシュラインに結合され、他の末端Cが、連結パイプK（必要な場合には弁を含む）を介して反応装置のセットの他の反応装置のパイプPに接続されている請求項1または2に記載の装置。

【請求項 4】

沈降したポリマー・スラリーが、反応装置が並列配置で運転される時にはAからBへ流れ、直列配置で運転される時にはAからCへ流れる請求項3に記載の装置。

10

【請求項 5】

フラッシュラインにも装置セットの他の反応装置にも接続されていない上記の3方向または多方向弁の任意の末端が重合プロセスに適した希釈剤でフラッシュされる請求項1～4のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 6】

上記セットの各反応装置の上記の一つまたは複数の制御弁、フラッシュライン、連結ラインKおよび3方向または多方向弁の各直径の相互の相対比が0.5～2の範囲内にある請求項3～5のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 7】

上記セットの各反応装置の上記の一つまたは複数のフラッシュラインの長さを上記一つまたは複数の連結パイプKの長さで割った比が6～14の範囲内にある請求項6に記載の装置。

20

【請求項 8】

使用する連結の反対側で、重合プロセスに適した希釈剤を連続的に過圧力に維持する（この使用する連結とは反応装置が並列配置で運転されている場合にはAからBであり、反応装置が直列配置で運転されている場合にはAからCである）請求項1～7のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 9】

モノマーと任意成分のコモノマーの重合プロセスに適した請求項1～8のいずれか一項に記載の1セットのループ反応装置を直列から並列構成へ切り換える方法において、3方向またはそれ以上の方向の多方向末端を有する3方向または多方向弁（three-or-more-way valve）を用いて切り換えることを特徴とする方法。

30

【請求項 10】

直列配置から並列配置またはその逆方向への切り換えを行なう前に、重合プロセスに適した希釈剤を8時間以上反応装置全体に循環させる請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

全ての反応装置で使われる重合プロセスに適した希釈剤の全容量が循環期間中に各反応装置にシーケンシャルに適用される請求項9または10に記載の方法。

【請求項 12】

重合プロセスがエチレン重合であり、重合プロセスに適した希釈剤がイソブタンである請求項11に記載の方法。

40

【請求項 13】

イソブタンがオレフィンを含まない再循環イソブタンである請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

重合反応装置を直列配置から並列配置およびその逆方向へ切り換える請求項1～8の装置の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スラリーループ反応装置（slurry loop reactors）中でのオレフィンモノマ

50

一の重合に関するものであり、特に、この反応装置を並列配置から直列配置およびその逆方向へ切り換えるための装置および方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

オレフィンモノマー重合でスラリー-ループ反応装置を使用することは公知である（下記文献参照）。

【特許文献1】米国特許第US-A-2285721号明細書

【0003】

この系では、液体媒体を汚染させず且つ最少限度の精製または精製なしで液体媒体を重合帯域へ再循環できる状態で不活性希釈剤と未反応モノマーから成る液体媒体からポリマーを分離するのが望ましい。下記文献に機のように、ポリマーおよび液体媒体のスラリーはスラリーループ反応装置の一つまたは複数の沈殿レグ（沈殿脚、settling leg）に回収され、スラリーはこの沈殿レグからフラッシュチャンバへ排出され、フラッシュチャンバで混合物がフラッシュ分離され、ポリマーから液体媒体が除去される。

10

【特許文献2】米国特許第US-A-3152872号明細書

【0004】

過去、スラリーループ反応装置は、例えばモノモダル（monomodal）なポリオレフィンを生産するために、単独構成（スタンドアロン）で運転されてきた。

【0005】

また、重合反応装置を連結することで特に分子量分布の広いポリオレフィン、均一性が極めて高いポリオレフィン、機械特性および加工性に優れたポリオレフィンを生産することができるということも公知である（例えば下記文献参照）

20

【特許文献3】欧州特許第EP 0057 420号公報

【特許文献4】欧州特許第EP 0022 376号公報

【0006】

ポリマーのモダリティ（modality）とはそのポリマーの分子量分布曲線の形、すなわち、分子量を関数としたポリマーの重量分率のグラフの外観を意味する。従って、直列に連結された反応装置を使用し、各反応装置で異なる条件を使用するシーケンシャルステップのプロセスの場合には、各反応装置で互いに異なるポリマーが生産され、その分子量分布はこれらを合わせたものになる。また、各成分の化学組成物も異なることになるという点にも注意する必要がある。

30

【0007】

しかし、種々の理由、例えば（並列配置か直列配置のずれたのみでしか得られない）機械特性のため、滞在時間を所定時間にするため、触媒の特定の組合せのため、生産上の問題、装置の使用可能性の問題、プラントの柔軟性の観点等から、直列に連結されていない反応装置から複数の種類、例えばモノモダル（monomodal）またはマルチモダル（multimodal）グレードのポリオレフィンを生産できるようにしたいというニーズがある。

【0008】

現在まで、ポリオレフィンメーカーは下記：

（1）単一の専用重合反応装置と、互いに連結され直列に運転される専用重合反応装置を有するか、

40

（2）同じ反応装置列を直列配置から並列配置へ切り換えるか、

のいずれかの方法で、複数の種類、グレードのポリオレフィンの生産管理をしてきた。

【0009】

（1）の解決策は設備投資額が巨大になる。（2）の解決策は時間の無駄が多く、運転が煩雑になる。すなわち、この（2）の方法では大型の連結パイプと関連ユーティリティライン、例えばフラッシングライン、熱交換ジャケット、測定・制御装置、フレーム、サポート等を配管し、その後分解し、再度、組み立てなければならぬ。この結合で機器が傷付くことがあり、破局的事故の危険もあるため、オペレーションがなめらかにいかず、速度も上がらない。

50

【 0 0 1 0 】

スラリー・ループ反応装置と、その沈殿レグおよびフラッシュラインは既に公知であり、ここには記載しない。必要な場合には下記文献を参照されたい。

【特許文献 5】米国特許第US-3152872-A号明細書

【特許文献 6】米国特許第US-3242150-A号明細書

【特許文献 7】米国特許第US-4613484-A号明細書

【 0 0 1 1 】

直列に接続された反応装置の運転の実施例は下記文献に記載されている。

【特許文献 8】米国特許第US 6185349号明細書

【特許文献 9】米国特許第4,297445号明細書

10

【特許文献 10】欧州特許第EP0057420号公報

【 0 0 1 2 】

現在の「直列 - 並列」分解法の一つの例を [図1] を用いて説明する。この例では、直列で運転する場合には反応装置1と反応装置2とを一つまたは複数の沈殿レグ3 (この沈殿レグは制御弁4で調整される) およびライン5を介して互いに接続される。ライン5にイソブタンフラッシング結合6が結合している。スラリーは反応装置1から反応装置2まで送られる。この直列配置ではフラッシュタンク8へ行くライン7は使用できない。反応装置2からフラッシュタンク12へ行くライン11は使用中である。これを並列構成に切り換えるときには、反応を止め、反応装置を空にし、結合6を取外し、ライン5を取外し、フラッシュライン7を制御弁4に接続しなければならない。シャットダウンからスタートアップ (直列から並列またはその逆の場合のいずれでも同じ) までの完全操作は72時間を必要とする。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、スラリー・ループ反応装置を直列配列から並列配列へ、または、その逆方向へ簡単に切り換えるための装置と効果的な方法を提供することにある。

本発明方法は、攪拌手段を備えた閉じた反応槽、気相反応装置およびこれらの組合せを含む任意タイプのオレフィン重合に適用できる。

【 0 0 1 4 】

本発明は直列配置から並列配置およびその逆方向へスラリー・ループ反応装置を容易に切り換えるための装置および方法を開示する。この開示は本発明を組み込んだエチレン重合装置でのプロセスのフローチャートの一部を示す [図2] の概念図で支持されている。

30

【 0 0 1 5 】

直列または並列の場合に全てのコネクション6は同じ位置を維持し、1つの配置から他方の配置への選択は一つまたは複数の沈殿レグ3の制御弁4の後に位置した3方向またはそれ以上の多方向弁9の位置で行なわれる。この3方向またはそれ以上の多方向弁9は反応装置が直列に運転される時は1 - 2の方向に開かれる。反応装置1が独立して運転されるときには3方向またはそれ以上の多方向弁9は1 - 8の方向に開かれる。

【 0 0 1 6 】

本発明以前には3方向またはそれ以上の多方向弁が正しく機能するとは考えられていなかった。すなわち、非使用方向へ漏れ、非使用のパイプは直ぐに詰まると考えられていた (この非使用パイプとは反応装置が並列運転の場合には一つまたは複数の移送レグ / 反応装置2への連結3 ~ 5であり、反応装置が直列運転の場合には一つまたは複数のフラッシュライン7からフラッシュタンク8への連結路である)。非使用パイプが詰まった場合には運転管理者は2つの反応装置での重合反応を殺し、反応装置から全てのスラリーを空にし、詰まった部分を清掃し、詰まった弁は交換し、全てを再組み立てしなければならない。その全作業には120時間を必要とし、財政的な観点から完全に禁止されることであった。また、安全上の問題も小さくない。

40

【 0 0 1 7 】

さらに、プロセス上の観点 (例えば、十分な量の固体を移送できるか) から、制御弁が

50

3方向またはそれ以上の多方向弁と一緒に正しく作動するとは考えられなかった。すなわち、3方向またはそれ以上の多方向弁は各反応装置の規定圧力値の圧力差を制御弁に常に加える。例えば（反応装置が並列運転され、沈殿レグが規格圧力 p で運転されている反応装置1からほぼ大気圧に維持されたフラッシュラインへスラリーを排出する場合）には数十バールの圧力を制御弁に加え、また、（反応装置が直列運転され、沈殿レグがスラリーを規格圧力 p で運転されている反応装置1から圧力 P_2 で運転されている反応装置2へ移した場合、 $P_1 > P_2$ ）には数バールの圧力を制御弁に加える。

【課題を解決するための手段】

【0018】

驚くことに、本発明者は制御弁4および3方向またはそれ以上の多方向弁を下記の特徴を有する装置では確実に使用できるということを見出した：

モノマー、好ましくはエチレンと任意成分のオレフィンモノマーの重合プロセスに適した1セットのループ反応装置であって、

各ループ反応装置が下記(1)~(7)：

(1) 基本的にエチレン、任意成分のモノマー、重合触媒、液体希釈剤および固体のオレフィンポリマー粒子から成るポリマーのスラリーの流れラインを規定する互いに連結した複数のパイプP、

(2) モノマー、任意成分のモノマー、希釈剤および任意成分の水素を反応装置へ送る手段、

(3) 反応装置へ重合触媒を送る手段、

(4) 上記反応装置中でのポリマーのスラリーの循環を維持するのに適したポンプ、

(5) ポリマーのスラリーを沈降させるために反応装置のパイプPに連結した一つまたは複数の沈殿レグ、

(6) 沈殿レグの出口に連結された一つまたは複数の制御弁、

(7) 沈降したポリマーのスラリーを反応装置から排出するための一つまたは複数のフラッシュライン、

から成り、上記ループ反応装置の各々が3方向またはそれ以上の方向の多方向末端を有する3方向または多方向弁(three-or-more-way valve)から成り、末端の一つAが上記の一つまたは複数の制御弁の出口に位置しており、他の末端Bが上記の一つまたは複数のフラッシュラインに結合され、他の末端Cが連結パイプを介して反応装置のセットの他の反応装置のパイプPに接続されていることを特徴とする装置。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の第2の実施例では、上記の一つまたは複数の制御弁、フラッシュライン、連結ラインKおよび3方向または多方向弁の直径が0.5~2、好ましくは0.65~1.55、より好ましくは0.8~1.2の相対比の内にある。

【0020】

本発明の第3の実施例では、上記の一つまたは複数のフラッシュラインの長さを上記の一つまたは複数の連結パイプKの長さで割った比が6~14、好ましくは8~12の範囲内にある。

請求項5に記載の装置。

【0021】

本発明の第4の実施例では、フラッシュラインにも装置セットの他の反応装置にも接続されていない上記の3方向または多方向弁の任意の末端が重合プロセスに適切な希釈剤でフラッシュされる。

【0022】

本発明の第5の実施例では、使用する連結の反対側で、重合プロセスに適した希釈剤を連続的に過圧力に維持する（この使用する連結とは反応装置が並列配置で運転されている場合にはAからBであり、反応装置が直列配置で運転されている場合にはAからCである）

。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

本発明の第6の実施例では、非使用パイプの側で、重合プロセスに適した希釈剤を連続的に加圧に維持する（上記の非使用パイプとは、反応装置が並列運転の場合には一つまたは複数の移送レグ/反応装置2への連結3~5であり、反応装置が直列運転の場合には一つまたは複数のフラッシュライン7からフラッシュタンク8への連結路である）。

【 0 0 2 4 】

本発明の第7の実施例では、直列配置から並列配置またはその逆方向への切り換えを行なう前に、重合プロセスに適した希釈剤を8時間以上反応装置全体に循環させる。

【 0 0 2 5 】

本発明の第8の実施例では、重合プロセスに適した希釈剤がイソブタンであり、全ての反応装置で使われる重合プロセスに適した希釈剤の全容量が循環期間中に各反応装置にシケンシャルに適用される。

10

【 0 0 2 6 】

本発明の第9の実施例では、循環期間中にオレフィンを含まない再循環されたイソブタンが反応装置に送られる。

【実施例】

【 0 0 2 7 】

実施例1、比較例1

直列に接続された同じ反応装置で本発明で接続したもの（E1）と従来法の構成のもの（CE1）とを用いて高密度ポリエチレンを製造した。いずれの場合も、各反応装置は予め独立して運転した（並列）。「並列」運転のシャットダウンから「直列」運転の開始までの「遷移時間」は[表1]に示してある。[表1]にはメルトインデックス、各グレードのESCRおよび直列運転で運転時間も示してある。

20

【 0 0 2 8 】

【表1】

	E1	CE1
遷移時間（時）	12	66
密度（g/cm³）	0.948	0.948
MI-2（dg/分）	0.28	0.28
ESCR [F-50]（時）	1540	1540
問題なし運転時間（時）	> 7600	> 7565

30

【 0 0 2 9 】

[表1]に示すように、全く同じ製品を生産するのに実質的に同じ時間で、全くリーク無し且つ弁の閉塞なしで、遷移時間を66時間から12時間へ減らすことができる。

【 0 0 3 0 】

実施例2、比較例2

並列配置から直列配置およびその逆方向への切り換え回数を12にして同じポリエチレン製品を並列配置と直列配置で製造し、本発明の利点を利用したものと利用しないもの（すなわち、本発明の配管を有するものE2と、通常に取り外し方式で行なったものCE2）の製造記録を1年間行なった。結果は[表2]にまとめて示した。

40

【 0 0 3 1 】

【表 2】

	E2	CE2
切り換え回数	12	12
主要グレードの運転時間	8254	7234

【0032】

上記の結果から分るように、並列配置から直列配置およびその逆方向への切り換え回数を同じにした場合、主要グレードの全運転時間は本発明の利点を利用することで約14%高くなる。本発明の利点を利用すると各切り換え時に平均して約85時間ゲインが得られる。

10

【0033】

実施例3, 4、比較例3, 4

65m³のスラリー・ループ反応装置で、3方向またはそれ以上の多方向弁と本発明に従った配管とを備えたもの(実施例3, 4、[表3]ではE3およびE4で表示)と、通常設計の配管を有するもの(比較例3, 4、[表3]ではCE3およびCE4で表示)とで、平行配置から始めて約1ヵ月運転を続けてポリエチレンを製造した。結果は[表3]に示す。

本発明では、非使用パイプ側でイソブタンを0.1バー過圧力にした。

本発明では、各遷移の前に各反応装置に6時間、3%の酸素を含む窒素ブレンの65kgを導入した。

20

本発明では、各遷移の前にオレフィンを含まないイソブタンを6時間、全反応装置に循環させた。

約1ヵ月の生産時間後に直列配置に切り換えた。本発明ではこの第1回目の遷移時間は約19時間であった。1年間で並列配置から直列配置およびその逆方向への切り換えをさらに9回行ったが、平均した遷移時間は約12時間であった。

[表3]に示すように、比較例の場合には、複数のパイプおよび弁がポリエチレンでブロックされているという理由だけで切り換えは不可能であった。

【0034】

【表 3】

30

	E3	E4	CE3	CE4
フラッシュライン直径／制御弁直径	0.50	1.88	0.38	2.2
連結ライン直径／制御弁直径	0.71	2.0	0.18	5.7
連結ライン直径／フラッシュライン直径	1.47	1.1	0.47	2.6
フラッシュライン長さ／連結ライン長さ	10.6	10.6	20	20
可能な切り換え回数	>10 現在も運転中	>10 現在も運転中	0	0

40

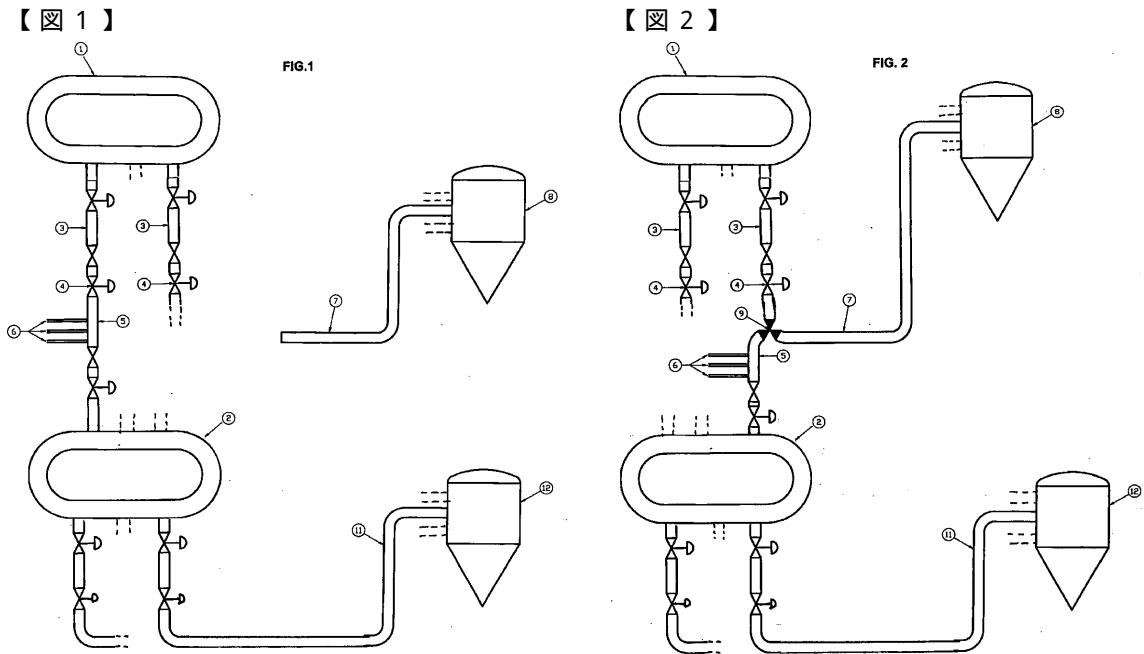
【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 5 】

【 図 1 】 エチレン重合装置のフローチャートの部分概念図。

【 図 2 】 本発明を組込んだエチレン重合装置のフローチャートの部分概念図。



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平03-093806(JP,A)
特表平08-505428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60