

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3657485号
(P3657485)

(45) 発行日 平成17年6月8日(2005.6.8)

(24) 登録日 平成17年3月18日(2005.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08F	2/34	C08F	2/34	
C08F	2/01	C08F	2/01	
C08F	10/00	C08F	10/00	510
G01B	7/16	G01B	7/16	
G01B	13/00	G01B	13/00	

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-351843
 (22) 出願日 平成11年12月10日(1999.12.10)
 (65) 公開番号 特開2001-163905(P2001-163905A)
 (43) 公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)
 審査請求日 平成15年1月9日(2003.1.9)

(73) 特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区新川二丁目27番1号
 (74) 代理人 100091498
 弁理士 渡邊 勇
 (74) 代理人 100092406
 弁理士 堀田 信太郎
 (72) 発明者 田村 満
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
 (72) 発明者 瀧宮 浩二
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塊化物検出方法及び塊化物検出装置、並びに該装置を備えた流動床オレフィン重合反応装置及びオレフィンの重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

底部に配置された粒子旋回型分散板により気体及び粉体で混合相が形成され流動化している混合容器の内部に検出棒を配置し、該検出棒に生じる歪み量を計測して前記混合容器内の塊化物を検出する塊化物検出方法であって、

前記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度になるように傾斜させて配置したことを特徴とする塊化物検出方法。

【請求項2】

前記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度になるように傾斜させて水平方向に配置したことを特徴とする請求項1に記載の塊化物検出方法。

【請求項3】

前記粒子旋回型分散板により循環ガスを水平方向に吹き出し、前記検出棒を前記粒子旋回型分散板の上方所定の高さの位置に設置したことを特徴とする請求項1又は2に記載の塊化物検出方法。

【請求項4】

底部に配置された粒子旋回型分散板により気体及び粉体で混合相が形成され流動化している混合容器の内部に検出棒を配置し、該検出棒に歪み検知手段を設けた塊化物検出装置であって、

前記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度になるように傾斜させて配置したことを特徴とする塊化物検出装置。

10

20

【請求項 5】

前記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度になるように傾斜させて水平方向に配置したことを特徴とする請求項4に記載の塊化物検出装置。

【請求項 6】

前記粒子旋回型分散板により循環ガスを水平方向に吹き出し、前記検出棒を前記粒子旋回型分散板の上方所定の高さの位置に設置したことを特徴とする請求項4又は5に記載の塊化物検出装置。

【請求項 7】

請求項4から6のいずれか一項に記載の塊化物検出装置を備えた流動床オレフィン重合反応装置。

10

【請求項 8】

請求項1から3のいずれか一項に記載の塊化物検出方法によって請求項7に記載の流動床オレフィン重合反応装置の混合容器内の塊化物を検出し、該塊化物を前記混合容器から抜き出し排除するオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流動床オレフィン重合反応容器等の混合容器内に生成される塊化物の検出方法及びその塊化物の検出装置、並びに該装置を備えた流動床オレフィン重合反応装置及びオレフィンの重合方法に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

流動床オレフィン重合反応容器等の混合容器内で生成される塊化物を検出する方法として、放射線を利用したものが知られている（例えば、特公昭62-28961号公報等参照）。これは、放射線源を容器の中心に配置するとともに、容器の外周に複数個の放射線探知器を配置し、放射線源と検知器との間に存在する混合相の密度変化を検知して塊化物の存在及びその大きさを知るようにしたものである。

【0003】

また他の方法として、混合容器の内壁に静電容量検知手段を配置したものがあある（特開平4-361150号公報）。これは、塊化物の密度が混合相の密度に比べて大きく、混合容器内の内壁面にジェル状の塊化物が生成・付着すると内壁面の静電容量が変化するので、その変化量を計測することにより塊化物の生成状態を検出しようとするものである。

30

【0004】

更に別の方法として、歪み検知手段を備えた検出棒を混合容器内に配置したものがあある（特開平10-36447号公報）。これは、生成した塊化物が検出棒に衝突した時に発生する歪み量から塊化物の存在及びその大きさを知るようにしたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の放射線を利用した塊化物の検出方法では、例えば、流動床オレフィン重合反応容器にあっては、一般に直径数メートル、高さ数十メートルといった巨大な略円筒形状をしており、容器内に閉塞が生じた場合や定期点検時等には、作業者が容器内に入って閉塞物の除去や点検作業等を行う必要がある。従って、容器内に放射線源を配置すると、容器内作業の安全確保に十分な配慮をする必要が生じる。

40

【0006】

また、静電容量検知手段を利用した検出方法では、上記安全確保に関する問題はなく、混合容器の内周壁に付着した塊化物の検出に適しているものの、容器内を移動している塊化物の検出に対しては十分ではない。更に、生成された塊化物がまだ小さい場合には、正常なオレフィン重合物と塊化物との密度差が小さく、容器内壁面に付着した塊化物の検出も十分とはいえない。

50

【0007】

一方、歪み検知手段を利用した検出方法では、これらの問題はないが、検出棒に対して塊化物を有効に衝突させなければならない。生成された塊化物は混合相内部のガス又は粒子の流れに沿って移動するため、予め混合相内部のガス又は粒子の流れが把握されていないと、検出棒に対して塊化物衝突による有効な衝撃を与えられず、検出感度が著しく低下する場合がある。

【0008】

また、ガス又は粒子の流れ方向と検出棒がなす角が直角あるいは鈍角の場合、ガス又は粒子の流れに沿って移動してきた塊化物が検出棒に引っかかり、そのまま滞留する場合がある。このように検出棒に塊化物が引っかかった場合には、正確な検出を行うことができなく、それ以外の塊化物の検出が妨げられ、更に塊化物の堆積により容器内の流動化を阻害し、塊化を促進する可能性が高い。

10

【0009】

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、安全性が高く、小さな塊化物でも検出できると同時に、混合相容器内の流動化を阻害することなく、高感度かつ高精度の検出を行うことができる塊化物検出方法及び塊化物検出装置、並びに該装置を備えた流動床オレフィン重合反応装置及びオレフィンの重合方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

20

このような従来技術の問題点を解決するために、本発明に係る塊化物検出方法は、底部に配置された粒子旋回型分散板により気体及び粉体で混合相が形成され流動化している混合相容器の内部に検出棒を配置し、該検出棒に生じる歪み量を計測して上記混合相容器内の塊化物を検出する塊化物検出方法であって、上記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度になるように傾斜させて配置したことを特徴とするものである。これにより、混合相容器内で生成された塊化物が検出棒に引っかかることを少なくすることができる。

【0011】

また、上記粒子旋回型分散板により循環ガスを水平方向に吹き出し、上記検出棒を上記粒子旋回型分散板の上方所定の高さの位置に設置したことを特徴とするものでもある。これにより混合相容器内部のガス又は粒子の流れをコントロールすることができ、検出棒に対して塊化物を有効に衝突させることができる。

30

【0012】

本発明に係る塊化物検出装置は、底部に配置された粒子旋回型分散板により気体及び粉体で混合相が形成され流動化している混合相容器の内部に検出棒を配置し、該検出棒に歪み検知手段を設けた塊化物検出装置であって、上記検出棒をその挿入角が気体及び粉体の流れに対して20度から70度、好ましくは25度から50度になるように傾斜させて配置したことを特徴とするものである。これにより、混合相容器内で生成された塊化物が検出棒に引っかかることを少なくすることができる。

【0013】

40

また、上記粒子旋回型分散板により循環ガスを水平かつ円周方向に吹き出し、上記検出棒を上記粒子旋回型分散板の上方所定の高さの位置に設置したことを特徴とするものでもある。これにより混合相容器内部のガス又は粒子の流れをコントロールすることができ、検出棒に対して塊化物を有効に衝突させることができる。

【0014】

本発明に係る流動床オレフィン重合反応装置は、上述した塊化物検出装置を備えたことを特徴とするものである。

【0015】

また本発明に係るオレフィンの重合方法は、上述した塊化物検出方法によって上記流動床オレフィン重合反応装置の混合相容器内の塊化物を検出し、該塊化物を上記混合相容器

50

から抜き出し排除することを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、混合相容器として流動床オレフィン重合反応容器を適用した場合における本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0017】

図1は、流動床オレフィン重合反応容器及びその周辺配管系統を示す図である。混合相容器としての流動床オレフィン重合反応容器1の内部では、気体と粉体の混合相が形成されて流動化しており、この状態で重合反応が進行している。流動床オレフィン重合反応容器1内の圧力は、1～3MPa程度、温度は70～100程度である。

10

【0018】

流動床オレフィン重合反応容器1内には、触媒とエチレンガス等のオレフィンガスとが入口4から供給され、循環ガスブロウ5により、循環ガスがガスライン7を経由して常時循環している。循環ガス経路中にある熱交換器6は、循環ガスの温度調整を行うためのものである。

【0019】

流動床オレフィン重合反応容器1内で重合反応により生成された紛状のポリエチレンやポリプロピレン等の製品は、排出バルブ8、排出ライン9を経て、一次サイロ10に送られて一時的に蓄えられる。製品は、更にロータリバルブ11によって空送ライン13に切り出され、空送ブロウ12の風力により所望の場所に送られる。

20

【0020】

図2は、流動床オレフィン重合反応容器1の底部分の拡大図であり、内部構造が判るようにその一部を切り欠いてある。流動床オレフィン重合反応容器1の下方部から送り込まれた循環ガスは、分散板2に多数設けられたそれぞれの開口孔21から上方に吹き出し、これにより、流動床オレフィン重合反応容器1内は、気体と粉体の混合相が形成される。そして、その中で重合反応が進行する。

【0021】

その過程において、混合相の状態変化などにより塊状の塊化物20が生成される。この生成プロセスは未だ十分には解明されていない。

生成された塊化物が小さい間においては、塊化物は混合相内部の粒子の流れに伴って浮遊した状態で混合相内部を循環する。塊化物が成長して大きくなると、塊化物はもはや粒子と共に流動化されず混合相内を沈降する。このような塊化物は、一般には分散板の近傍で滞留するか、又は分散板開口孔からの循環ガスにより不規則な運動をすることになる。

30

【0022】

ここで、本件出願人は、このような大きな塊化物を分散板2上で移動させるために、分散板2の開口孔21からの循環ガスに指向性を持たせ、例えば同一円周方向にそれぞれの開口孔21を向けることにより、分散板上に円周方向のガス及び粒子の流れを発生させる粒子旋回型分散板を開発し、特許出願を行った(特開平6-136013号公報参照)。本実施形態では、分散板2としてこの粒子旋回型分散板を用いている。

【0023】

図3に示すように、この粒子旋回型分散板2は、ガスを吹き出すための開口孔21を容器断面と同心円をなす円周上に配置し、該開口孔21の上に流線型をしたキャップ22を配設したものである。これにより、ガスは粒子旋回型分散板2の開口孔21に沿って水平方向に吹き出される。図3においては、反時計回りのガスの流れが生ずることになる。

40

従って、上述したような大きな塊化物であっても、そのガスの流れに乗せて粒子旋回型分散板2上を一定の方向(図3では反時計回り)に旋回移動させることができる。なお、この塊化物の混合相内部での挙動は、その大きさだけでなく、操作条件、例えばガス流速等に依存するが、高ガス流速とすればこのような大きな塊化物でも移動させ得る。

【0024】

ところで、流動床オレフィン重合反応容器1の内部には、図2に示すように、オレフィン

50

重合物同士が付着・成長して生成される上記塊化物 20 を検出する塊化物検出装置を構成する検出棒 50 が設けられている。以下、この検出棒 50 の詳細について説明する。

【0025】

検出棒 50 は、その一端を流動床オレフィン重合反応容器 1 の周壁に固定し、他端をフリーとした、いわゆる片持ち支持状態で、流動床オレフィン重合反応容器 1 内に突き出しており、上述した粒子旋回型分散板 2 から所定の高さ位置に設置される。

【0026】

図 4 及び図 5 に示すように、この検出棒 50 の断面上下及び左右の 4 カ所にはそれぞれ歪み検知手段（歪みゲージ）60 が設けられている。そして、この各歪み検知手段 60 からの出力信号がケーブル 16 から変換器 17 に入力され、ここで、例えば、4 ~ 20 mA の電流信号に変換された後、ケーブル 18 を介して記録警報部 19 に伝送されてモニタリングされる。

10

【0027】

塊化物 20 が混合相の旋回に伴って移動し、検出棒 50 に衝突すると検出棒 50 に歪みが発生し、この歪み量の大きさ及び頻度を上記歪み検知手段 60 により計測することで、容器内の塊化物 20 の存在及び大きさを知ることができる。

【0028】

より詳細に説明すると、この歪みゲージ 60 には、以下の抵抗値 R を有する素線が備えられている。

$$R = l / d^2$$

20

ここに、 R : 抵抗率、 l : 素線の長さ、 d : 素線の直径
で表される。

【0029】

塊化物 20 の衝突により検出棒 50 に伸縮が発生すると、歪みゲージ 60 の素線の長さ l が変化し、そのために素線の抵抗値 R が変化する。そこで、この抵抗値 R の変化量を検知することにより、塊化物 20 の生成状態を知ることが可能となる。

なお、上述のように歪みゲージ 60 を検出棒 50 断面の上下及び左右の 4 カ所に設けることによって、検出棒 50 にいずれの方向から塊化物 20 が衝突しても、いずれかの歪みゲージ 60 で歪みを計測できるようになっている。

【0030】

30

ここで、上記検出棒 50 は、流動床オレフィン重合反応容器 1 の側面に取り付けられており、その粒子旋回型分散板 2 からの高さ h （図 2 参照）、即ち、所定の高さは、排出バルブ 8 から塊化物 20 を抜き出すことができる大きさの塊化物 20 を検出することが可能な高さであればよく、例えば、5 ~ 15 cm とされる。

【0031】

図 6 は、上記構成の検出棒 50 に荷重を与えた時の荷重と歪み量（変位）の関係を示したものであり、横軸が歪み量、縦軸が荷重を示している。正常な状態においては、検出棒 50 に流動床オレフィン重合反応容器 1 内の旋回流によりある程度の荷重がかかっているが、その値は、微少であり安定している。荷重が大きくなればなる程、歪み量（変位）が大きくなり、このグラフに基づいて歪み量から荷重を特定することができる。

40

【0032】

即ち、流動床オレフィン重合反応容器 1 内に塊化物 20 が発生し、検出棒 50 に衝突すると、検出棒 50 にかかる荷重が急増し該検出棒 50 に発生する歪み量が増加する。この変化量の大きさにより塊化物の有無及び大きさを検出することができる。

【0033】

図 7 は、検出棒 50 をその挿入角、即ち検出棒 50 と粒子旋回流方向のなす角（図 8 参照）が 90 度になるように配置し、実際に流動床オレフィン重合反応容器 1 内に生成された塊化物 20 の検出を行った時の実験結果を示すものである。横軸が時間（升状の 1 目盛りが 30 分）、縦軸が歪み量を示している。このグラフから、ある時間を境にかなり大きな歪みが一定の周期で検出棒 50 に生じており、この周期は約 6 分である。このことから

50

、内部に塊化物 20 が生成され、この塊化物 20 が周期約 6 分で流動床オレフィン重合反応容器 1 内を旋回していることが判る。

【 0 0 3 4 】

このように、検出棒 50 に生じる歪み量の変化から流動床オレフィン重合反応容器 1 内の塊化物 20 の生成状態を検出することができ、急激に変化した後の歪みの大きさとこの周期とから塊化物 20 の発生及びその大きさを特定することができる。

なお、上述した粒子旋回型分散板を使用した場合でも、粒子又は塊化物は厳密に水平方向ばかりではなく、垂直方向にも移動するものと考えられるが、検出棒の垂直方向についても歪み検知手段 60 が設けられているので、かかる垂直方向に移動する粒子又は塊化物をも捕捉することができる。

10

【 0 0 3 5 】

ここで、分散板 2 として粒子旋回型分散板を使用し、検出棒 50 の挿入角 を種々変化させて、塊化物衝突時の衝突強度（検出感度）を比較した結果を図 9 に示す。また、このときの粒子 / 塊化物の衝突強度比（検出の際の分解能に相当する）を比較した結果を図 10 に示す。

【 0 0 3 6 】

図 9 では、挿入角 が 90 度となるように検出棒 50 を配置した場合の衝突強度に対する比（挿入角 が 90 度の場合を 1.0 とする）が示されている。このグラフから 30% 以上の値をとる挿入角 はおよそ 20 ~ 160 度であり、この範囲においてはある程度の塊化物検出感度が見込まれる。

20

【 0 0 3 7 】

また、図 10 の粒子と塊化物 20 との衝突強度比は、通常時（塊化物が検出棒に衝突していない時）と衝突時（塊化物が検出棒に衝突した時）との信号強度比（S / N 比）を表す。

【 0 0 3 8 】

これらのグラフから、挿入角 が 20 ~ 160 度の範囲になるよう検出棒 50 を配置した場合に、ある程度の塊化物検出感度及び分解能が得られることが判る。

【 0 0 3 9 】

一方、検出棒 50 に周回する塊化物 20 が引っかかって滞留する様子がデータ上、散見されたが、この度合いを 10 分間あたりに滞留する時間の割合で表し、挿入角 を変化させたときの結果を図 11 に示す。このグラフから、粒子又は塊化物が容器内壁近傍を円周方向に移動する場合において、挿入角 が 70 ~ 170 度の範囲になるよう検出棒 50 を配置したときには、塊化物 20 が滞留しやすいことが判る。

30

【 0 0 4 0 】

上述したように、塊化物 20 の滞留は塊化物 20 の成長を促進し、生産停止を含めた著しい障害となり得ることから、特にこの割合が高くなる状態、即ち、上述の挿入角 が 70 ~ 170 度の範囲になるような検出棒 50 の配置は避けるべきである。

【 0 0 4 1 】

以上の図 9 ~ 図 11 に示す結果から、塊化物の滞留が少なく、かつ、ある程度の感度、分解能を有する検出棒の挿入角 としては 20 ~ 70 度の範囲が適正であると考えられ、好ましくは 25 ~ 50 度の範囲が適正であると考えられる。

40

【 0 0 4 2 】

なお、実際に反応容器 1 内に検出棒 50 を設置する場合、反応容器 1 外壁に対して斜めに設けたノズルに挿入することとなるが、施工上の問題から、あまり急角度にノズルを設けることができない。このような観点からしても、挿入角 の下限としては上記 20 度が好ましいと考えられる。

【 0 0 4 3 】

（比較例）

内径 0.5 m の気相流動床式重合反応器において、エチレン、1-ブテン及び水素の混合ガス雰囲気下で、チタン系触媒と共触媒であるアルキルアルミニウム化合物を供給し重合

50

した。

検出棒 50 を粒子旋回型分散板 2 の上方 0.08 m の位置に、垂直に、即ち、挿入角 が 90 度になるように挿入した（挿入長：10 cm）。この状態で、オレフィン共重合体パウダーの製造を実施した。製造開始 2 日後、塊化物が検出され始めたが、その 1 時間後、流動化不良が生起し、混合相全体が固化し、運転を中止せざるを得なくなった。つまり、塊化物が検出棒に引っかかったため、反応が進むに従って混合相容器内が塊化物で埋まってしまった。

【0044】

（実施例）

上記比較例と同様に、内径 0.5 m の気相流動床式重合反応器において、エチレン、1-ブテン及び水素の混合ガス雰囲気下で、チタン系触媒と共触媒であるアルキルアルミニウム化合物を供給し重合した。

検出棒 50 を粒子旋回型分散板 2 の上方 0.08 m の位置に挿入角 が 30 度になるように挿入した（挿入長：10 cm）。この状態で、オレフィン共重合体パウダーの製造を実施した。製造 3 日後、塊化物が検出され始めたが、この塊化物が検出棒に引っかかることはなかった。従って、生成された塊化物を製品と共に配管を介して逐次排出し、特に問題なく生産を継続することができた。

【0045】

【発明の効果】

上述したように本発明は、検出棒の挿入角を気体及び粉体の流れに対して 20 ~ 70 度になるように傾斜させて配置したことにより、混合相容器内で生成された塊化物が検出棒に引っかかることを少なくすることができるので、高感度かつ高精度の検出を行うことができる。従って、塊化物の滞留を少なくすることができ、混合相容器内の流動化を阻害することなく重合反応を行うことができる。

【0046】

更に、混合相容器の底部に粒子旋回型分散板を配置して循環ガスを水平方向に吹き出し、検出棒を粒子旋回型分散板の上方所定の高さの位置に設置したことにより、混合相容器内部のガス又は粒子の流れをコントロールすることができ、検出棒に対して塊化物を有効に衝突させることができる。従って、より高感度の検出を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】流動床オレフィン重合反応容器及びその周辺配管系統を示す系統図である。

【図 2】本発明の一実施例が適用される流動床オレフィン重合反応容器の部分拡大図である。

【図 3】図 2 に示す粒子旋回型分散板の平面図である。

【図 4】図 2 に示す検出棒の側断面図である。

【図 5】図 4 の A - A 線拡大断面図である。

【図 6】検出棒に作用する荷重に対する歪み量を示すグラフである。

【図 7】検出棒を設置して歪みを測定した時の実験結果を示すグラフである。

【図 8】挿入角を示す図である。

【図 9】挿入角と塊化物衝突時の衝突強度との関係（挿入角 が 90 度の場合を 1.0 とする）を示すグラフである。

【図 10】挿入角と粒子 / 塊化物の衝突強度比との関係を示すグラフである。

【図 11】挿入角と塊化物の滞留時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 流動床オレフィン重合反応容器（混合相容器）
- 2 （粒子旋回型）分散板
- 20 塊化物
- 21 開口孔
- 22 キャップ
- 50 検出棒

10

20

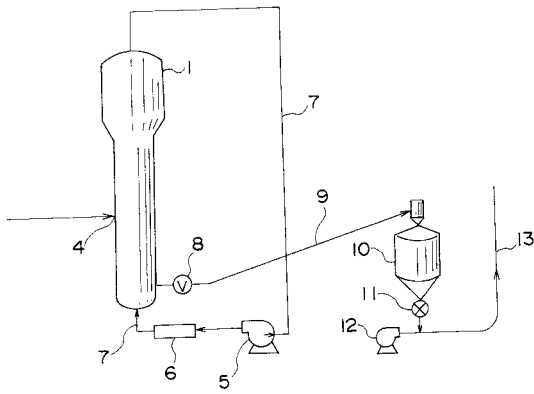
30

40

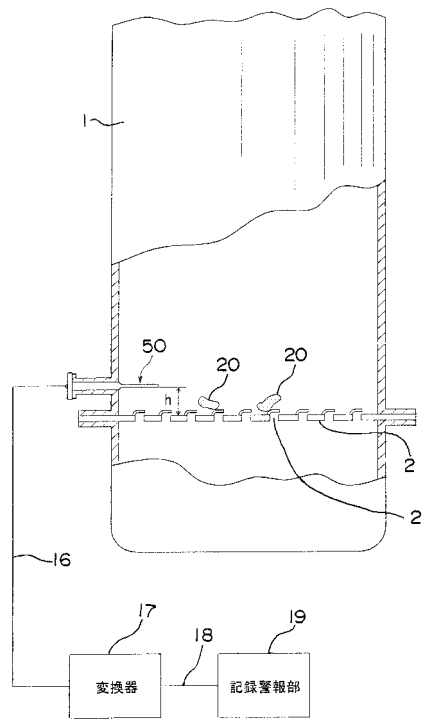
50

6 0 歪みゲージ (歪み検知手段)

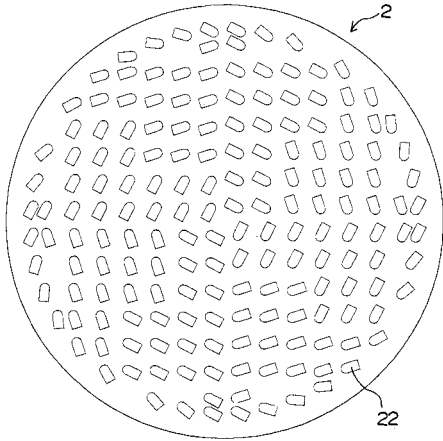
【図1】



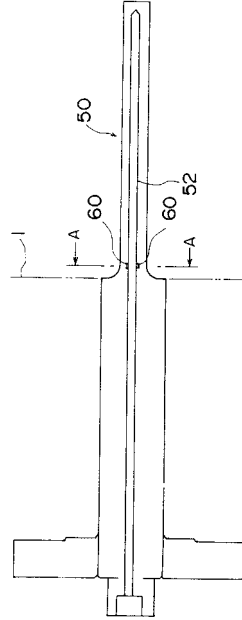
【図2】



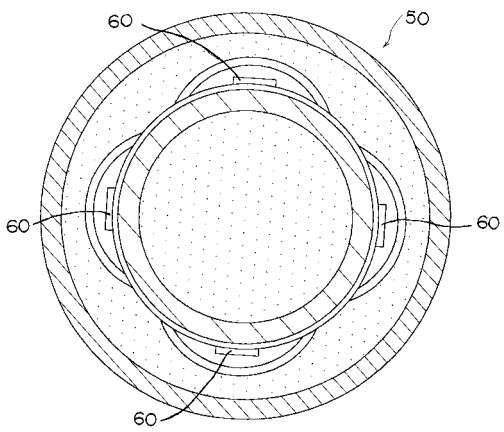
【 図 3 】



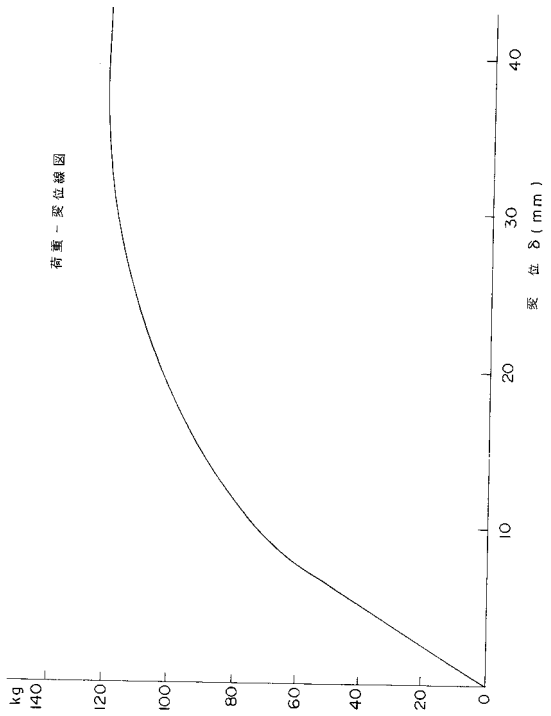
【 図 4 】



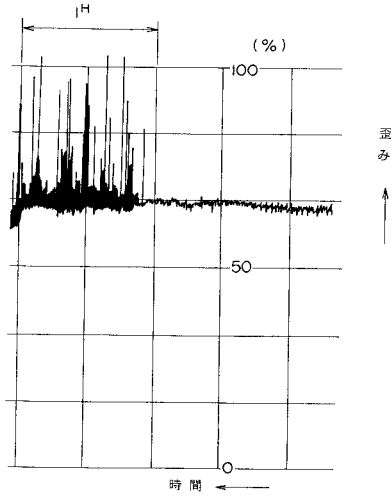
【 図 5 】



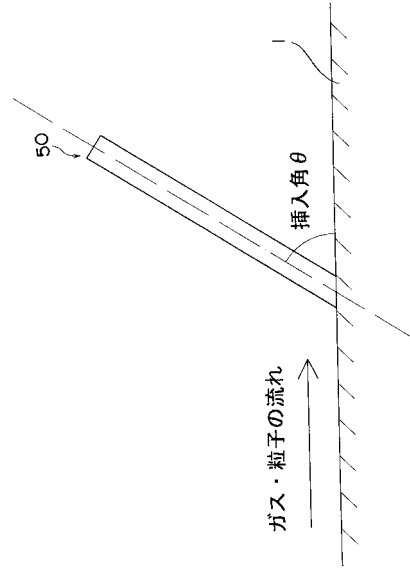
【 図 6 】



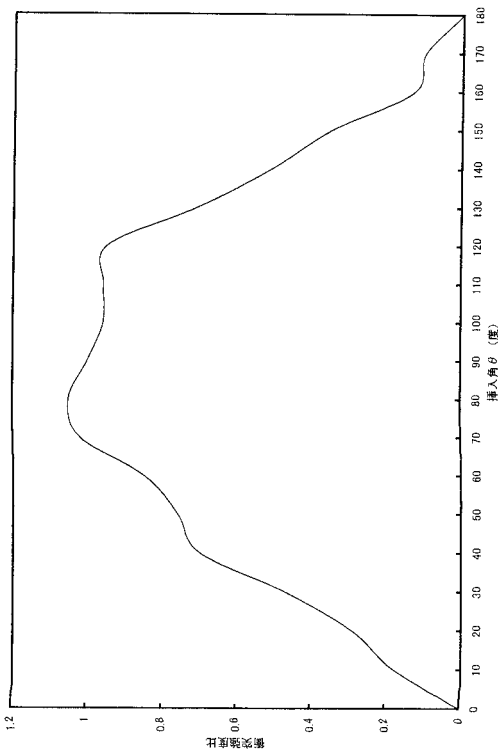
【 図 7 】



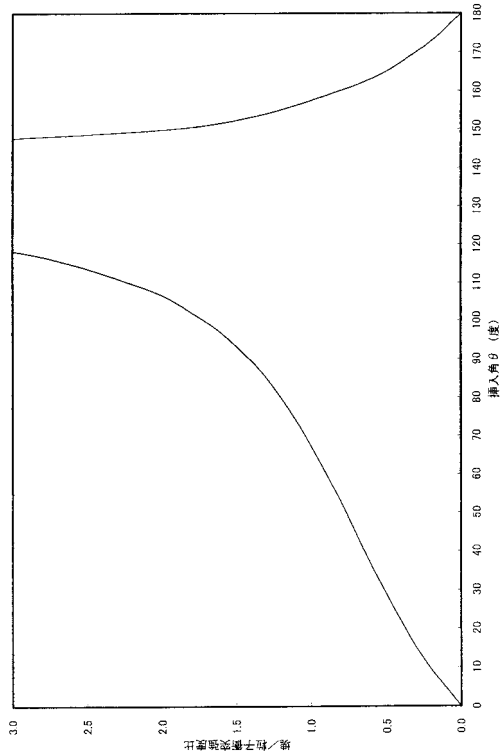
【 図 8 】



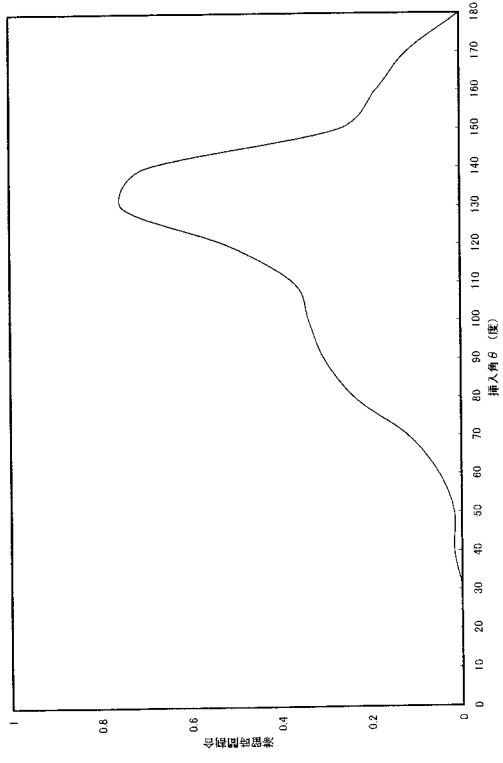
【 図 9 】



【 図 10 】



【図 11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
G 0 1 B 21/00 G 0 1 B 21/00 Z

(72) 発明者 小中 力
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

審査官 吉 澤 英一

(56) 参考文献 特開平10-036447(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 2/00-2/60