

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2065/93
(22) Anmeldetag: 14.10.1993
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1997
(45) Ausgabetag: 25. 6.1998

(51) Int.Cl.⁶ : **C08F 210/02**
C08F 2/34

(30) Priorität:
10.12.1992 DE 4241533 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DD 300023A7 DD 301246A7 EP 4645A2 EP 71430A2
EP 89691A2 EP 241947A2 EP 503791A1 US 4338424A
WO 8605500A1

(73) Patentinhaber:
BUNA AG
D-06258 SCHKOPAU (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHYLEN HOHER DICHT

(57) Im kontinuierlichen Gasphasenprozeß zur Herstellung von HDPE wird in direkter Überfahrt ohne Anlagenreinigung ein Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-Type, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf niedermolekulare HDPE-Typen verwirklicht, ohne daß gravierende Qualitätsmängel der Fertigerzeugnisse auftreten.

Die Aufgabe wird gelöst, indem in der Überfahrtsperiode Maßnahmen zur Änderung der Wasserstoffkonzentration im Kreisgas, zur Temperaturführung, zur Katalysatorzufuhr, zur Comonomerkonzentration im Kreisgas und zum Reaktorfüllstand durchgeführt werden.

Die Erfindung ist anwendbar in industriellen Einstrang-Anlagen zur Herstellung von HDPE im kontinuierlichen Gasphasenprozeß.

In industriellen Anlagen zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) besteht von Zeit zu Zeit das Erfordernis, die Produktion von einer Polymertypen auf eine andere umzustellen. Die dabei notwendigen Spezifika technologischer und/oder chemischer Maßnahmen hängen vorrangig von der Produktcharakteristik der vorgefahrenen Polymertypen und der Polymerfolgetypen sowie von den dabei eingesetzten Katalysatorsystemen ab.

Verfahren zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte sind bekannt. So beansprucht die EP 4 645 einen Ti-Katalysator zur Herstellung von HDPE, die EP 89 691 eine Kreisgaskühlung unter den Taupunkt und die Rückführung der zweiphasigen Flüssigkeit in den Reaktor, die EP 241 947 eine Methode zur Kontrolle der Temperatur im Wirbelbett, die EP 503 791 die Herstellung von bimodalen PE-Pulvern in Tandemreaktoren ohne zusätzliche Katalysatorkomponente in der 2. Stufe, die EP 71 430 einen Produktaus-
 10 trag aus einem Wirbelbett, die US 4 338 424 eine Zweizonen-Gasphasenpolymerisation mit Wasserstoff und einer Verdünnungszone für die Zugabe von Frisch-Olefin gas zwischen 1. und 2. Zone oder die DD 301 246 ein Verfahren zur Prozeßsteuerung mittels Modellierung der stochastischen Schwankungsbreite der zu wählenden Prozeßparameter und Definierung eines Sicherheitswertes, um Produktqualitätsschwankungen
 15 einzuschränken bzw. zu vermeiden.

Bekannt ist auch ein Verfahren, bei dem der Polymertypenwechsel mit dem Austausch des Katalysator-
 typen verbunden ist, wobei zur Vermeidung der Vergiftung der Katalysatorbestandteile des einzuführenden Folgekatalysatorsystems für die Polymerfolgetypen ein chemischer Zusatzstoff zugesetzt wird, ehe das Folgekatalysatorsystem eingeführt wird. Der chemische Zusatzstoff erfüllt den Zweck, betreffende Katalysa-
 20 torbestandteile des zuvor genutzten Katalysatorsystems chemisch zu binden und unschädlich zu machen und die Fortsetzung der Polymerisationsreaktion ohne Entleerung und Reinigung des Reaktors zu erreichen (EP 107 105; DE 336 233 1).

Es ist naheliegend, daß die HDPE-Folgetypen qualitätsgemindert ist, wenn sich die HDPE-Vortypen grundlegend hinsichtlich ihrer Molekularität, ihrer Comonomermenge sowie ihrer davon abhängigen Stoffpa-
 25 rameter von der HDPE-Folgetypen unterscheidet. Wenn von einer höhermolekularen auf eine markant niedrigermolekulare HDPE-Type gewechselt wird, sind Produktinhomogenitäten bzw. eine beträchtliche Verstopfung in der HDPE-Folgetypen unausbleibliche Folgen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-
 Typen, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf HDPE-Typen mit
 30 signifikant niedrigerer Molmasse entsprechend M_w 300 000 g/Mol, ermittelt durch GPC-Analyse, und niedriger Stippigkeit, die zur Herstellung von Fertigerzeugnissen wie Papierfolie, kleinen Hohlkörpern und Rohren geeignet sind, in direkter Überfahrt, also ohne Anlagenabstellung und ohne Anlagenreinigung, im kontinuierlichen Gasphasenpolymerisationsprozeß zu verwirklichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wasserstoffkonzentration im Kreisgas schon
 35 während der Polymerisationsfahrweise für das höhermolekulare Polymerisat soweit erhöht wird, daß die Wasserstoffkonzentration markant sowohl über demjenigen Niveau für die höhermolekulare HDPE-Type als auch über demjenigen Niveau ist, welches zur Herstellung der niedrigermolekularen HDPE-Folgetypen erforderlich ist.

Die Wasserstoffkonzentration im Kreisgas wird dabei soweit erhöht, daß sich im Kreisgas ein H_2/C_2H_4 -
 40 Molverhältnis von $45 \cdot 10^{-3}$ bis $55 \cdot 10^{-3}$ Mol/Mol, vorzugsweise $48 \cdot 10^{-3}$ bis $52 \cdot 10^{-3}$ Mol/Mol, einstellt. Diese Erhöhung der Wasserstoffkonzentration erfolgt in einem definierten Zeitraum von 36 bis 42 Stunden vor Beendigung der Herstellungsperiode für die höhermolekulare HDPE-Type. Die Reaktortempe-
 ratur ist dabei im Bereich von 84 bis 96 °C, vorzugsweise zwischen 85 und 93 °C, zu halten.

Die kontinuierliche Abgasmengenausschleusung ist auf ein Abgas/Kreisgas-Mengenverhältnis von 1,70
 45 $\cdot 10^{-3}$ bis $5,1 \cdot 10^{-3}$ Nm³/m³ einzustellen und kann auch für den gesamten Produktionszeitraum der niedrigermolekularen HDPE-Folgetypen aufrechterhalten werden.

Die nächste Maßnahme ist die Unterbrechung der Katalysatorzugabe zum Polymerisationsreaktor. Sie erfolgt 36 bis 42 Stunden nach der markanten Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Kreisgas und ist auf einen Zeitraum von 2,5 bis 3,5 Stunden, vorzugsweise auf 3 Stunden, festgesetzt. Zum Zeitpunkt des
 50 Beginns der Unterbrechung der Katalysatorzugabe zum Reaktor wird die Wasserstoffkonzentration im Kreisgas durch zeitlich limitierte Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr zum Reaktor auf ein Wertniveau abgesenkt, das unterhalb der Hocheinstellung während der Fahrperiode für die höhermolekulare HDPE-
 Typen und oberhalb des Rezeptureinstellungswertes für die niedrigermolekulare HDPE-Type, entsprechend einem H_2/C_2H_4 -Verhältnis im Kreisgas von $30 \cdot 10^{-3}$ bis $36 \cdot 10^{-3}$ Mol/Mol, vorzugsweise von $33 \cdot 10^{-3}$
 55 bis $36 \cdot 10^{-3}$ Mol/Mol, liegt.

Mit der Unterbrechung der Katalysatorzugabe zum Reaktor wird die Konzentration an Comonomeren im Kreisgas auf den für die nachzufahrende HDPE-Type charakteristischen Prozeßwert eingestellt. Für die Papierfolien-Type bedeutet dies, daß im Kreisgas ein Buten-1/Ethen-Verhältnis von 20×10^{-4} bis 25×10^{-4}

Mol/Mol, vorzugsweise von 20×10^{-4} bis 23×10^{-4} Mol/Mol, für die Kleine-Hohlkörper-Type ein Buten-1/Ethenverhältnis im Kreisgas von 28×10^{-4} bis 44×10^{-4} Mol/Mol, vorzugsweise von $28,5 \times 10^{-4}$ bis $41,8 \times 10^{-4}$, für die Rohrtype ein Buten-1/Eten-Verhältnis im Kreisgas von mindestens 100×10^{-4} Mol/Mol, vorliegt.

- 5 Als weitere Maßnahme wird zugleich mit der Unterbrechung der Katalysatorzufuhr zum Reaktor der Reaktorfüllstand schrittweise, bevorzugt in 1,5 Stunden, auf 92 % des Normstandes abgesenkt.

Die Reaktortemperatur wird auf den für die nachzufahrende HDPE-Type charakteristischen Prozeßwert eingestellt.

- Für die Papierfolien-Type bedeutet dies, daß die Reaktortemperatur schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise 85 bis 93 °C, auf 100 bis 103 °C, vorzugsweise auf 102 bis 103 °C erhöht wird.

Für die Kleine-Hohlkörper-Type bedeutet dies, daß die Reaktortemperatur schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise 85 bis 93 °C, auf 103 bis 106 °C, vorzugsweise auf 104 bis 105,5 °C erhöht wird.

Für die Rohr-Type bedeutet dies, daß die Reaktortemperatur schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise 85 bis 93 °C, auf mindestens 86 °C eingestellt wird.

- 15 Vorzugsweise 3 Stunden nach der Unterbrechung der Katalysatorzufuhr zum Reaktor wird die Katalysatoreinspeisung in den Reaktor wieder aufgenommen. Als Folgemaßnahme schließt sich an die Wiedereinspeisung des Katalysators die schrittweise Erhöhung des Reaktorfüllstandes auf ein Niveau von 112 % des Normstandes an. Nachdem der Reaktorstand entsprechend 112 % des Normstandes für 20 min aufrechterhalten worden ist, wird der Reaktorfüllstand auf den Normstand abgesenkt.

- 20 Als Katalysatortyp sind Trägerkatalysatoren geeignet. Diese bestehen aus einem Übergangsmetallderivat, das auf einem hochporösen Träger aufgebracht ist. Als Träger eignen sich Oxide oder Mischoxide der Elemente der Gruppen IIIa und IVa des PSE, zum Beispiel Al_2O_3 und SiO_2 , vorzugsweise SiO_2 .

Als Übergangsmetallderivate sind Derivate der Elemente der Gruppen Va und VIa des PSE, vorzugsweise Chrom, geeignet.

- 25 Die vorgeschlagene Lösung ist in herkömmlichen Gasphasenwirbelbettreaktoren nutzbar.

- Die Erfindung bietet den Vorteil, einen Produktwechsel von einer höhermolekularen HDPE-Type, die zur Fertigung von Große-Hohlkörper-Fertigerzeugnissen geeignet ist, auf HDPE-Typen mit signifikant niedrigerer Molmasse entsprechend M_w 300 000 g/Mol, ermittelt durch GPC-Analyse, und niedriger Stippigkeit, die zur Herstellung von Fertigerzeugnissen wie Papierfolien, kleinen Hohlkörpern und Rohren geeignet sind, in direkter Überfahrt, also ohne Abstellung und ohne Reinigung der Produktionsanlagenteile Reaktor, Kreisgas-system, Produktausschleusungszonen, Produktentgasungsbehälter und Spülsysteme im kontinuierlichen Gasphasenpolymerisationsprozeß zu verwirklichen.

- Es wird der Anteil an verstipptem Typenübergangsmaterial weitgehend reduziert. Die Stippenauszählung erfolgt visuell an Versuchsfolien. Die Erfindung wird nachfolgend in Versuchsbeispielen dargelegt. 35 Dabei werden die Indices als relatives Maß für die Molmasseparameter und die visuell gezählte Stippigkeit der Versuchsfolien in Abhängigkeit von den erfindungsgemäß beschriebenen Maßnahmen dargestellt. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen beschrieben.

40

45

50

55

AT 403 922 B

Beispiel 1

5	Reaktions- Bemerkungen		Reak-		Prozeßparameter		HDFE-Pulverdaten	
	dauer als		tor-	H ₂ /C ₂ H ₄ -	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ -	Reak-	HDFE-	Fließ-
	Zeit nach		tempe-	verhält-	verhältnis	tor-	Type	index
	Durch-		ratur	nis im	in Kreiegas	stand		bei 212 N
	föhrung von		(°C)	Kreiegas	10 ⁻⁴	(%) des		Belastung
	Maßnahme			10 ⁻³	(Mol/Mol)	Norm-		bei 190°C
10	a) b)			(Mol/Mol)		standes		(g/10 min)
	(h) (h)							
15	18	-	92,3	50,3	4,7	100	Große-	2,6
	30	-	91,8	51,0	5,9	100	Mohl-	2,5
	40	-	91,5	49,6	5,3	100	"	2,6
20	42	- Maßnahme 1b), 1c), 1d), 1e), 1f)	92,1	50,9	4,8	99	"	2,4
25	43,5	1,5				92		
	44	2	101,0	48,9	13,5	97	Überfahrt-	
	45	3 Maßnahme 1g); Wieder-					material	
30		einspeisung von Katalysator						
	45,5	3,5 Maßnahme 1h)				112		
35	46,0	4	99,6	50,9	20,8	106	"	3,6
	46,75	4,75 Maßnahme 1i)				100		
40	48	6	102,4	44,3	21,3	99	"	4,9
	54	12	102,5	39,8	20,9	100	"	8,4
	56	14 Wiederein-	102,8	33,0	23,0	100		9,4
45		speisung von Wasserstoff						
	60	18	102,5	28,4	24,1	100		9,2
	66	24	102,6	27,4	22,3	100	Folien-	9,7
50							qualität	15

Beispiel 2

Reaktions- dauer als Zeit nach Durch- führung von Maßnahme	Bemerkungen	Reak- tor- tempe- ratur (°C)	Prozeßparameter		Reak- tor- stand (t) des Norm- standes	HDPE-Pulverdaten		
			H ₂ /C ₂ H ₄ - verhält- nis im Kreisgas 10 ⁻³ (Mol/Mol)	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ - verhältnis in Kreisgas 10 ⁻⁴ (Mol/Mol)		HDPE- Type	Fließ- index bei 212 N Belastung bei 190°C (g/10 min)	Stippen- zahl
a) b)								
(h) (h)								
16	-	91,9	48,4	5,1	100	Große	2,5	
29	-	92,0	49,9	4,9	100	Hohl-	2,5	
38	-	91,6	49,7	5,3	100	Körper	2,6	
40	- Maßnahme 1b), 1c), 1d), 1e), 1f)	89,9	50,8	4,9	98	"	2,3	
41,5	1,5				92	Überfahrt- material		
42	2	100,2	48,0	20,0	97	"		
43	3 Maßnahme 1g) Wiedereinspeisung von Katalysator							
43,5	3,5 Maßnahme 1h)				112	"		
44	4	101,0	46,8	27,0	105	"	6,5	
44,75	4,75 Maßnahme 1i)				100			
46	6	104,0	44,3	29,3	100	"	7,9	
52	12	104,2	38,2	29,0	100	"	9,8	
53	13 Wiederein- speisung von Wasserstoff	104,7	37,1	34,1	99	"	12,2	

Fortsetzung Beispiel 2

5	Reaktions- Bemerkungen		Reak-		Prozeßparameter		MDPE-Pulverdaten		
	dauer als		tor-	H ₂ /C ₂ H ₄ -	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ -	Reak-	MDPE-	Fließ-	Stippen-
	Zeit nach		tempe-	verhält-	verhältnis	tor-	Type	index	zahl
	Durch-		ratur	nis im	in Kreisgas	stand		bei 212 N	
	führung von		(°C)	Kreisgas	10 ⁻⁴	(%) des		Belastung	
10	Maßnahme			10 ⁻³	(Mol/Mol)	Norm-		bei 190°C	
	a) b)			(Mol/Mol)		standes		(g/10 min)	
	(h) (h)								
	58	18		105,2	32,6	37,2	100	14,8	
20	64	24		104,9	28,0	37,8	100	15,9	
	70	30		104,7	27,5	35,1	100	Kleine	15
25	74	34		105,1	26,3	34,4	100	Hohl-	20
	76	36		105,2	24,7	32,0	100	körper	15
30	78	38		105,4	25,8	32,0	100	"	20

Beispiel 3

5	Reaktions- Bemerkungen		Prozessparameter			HDPE-Pulverdaten		
	dauer als	Reak-	H ₂ /C ₂ H ₄ -	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ -	Reak-	HDPE-	Fließ-	Stippen-
10	Zeit nach	tempe-	verhält-	verhältnis	tor-	Type	index	zahl
	Durch-	ratur	nis in	in Kreisgas	stand		bei 212 N	
	führung von	(°C)	Kreisgas	10 ⁻⁴	(t) des		Belastung	
	Maßnahme		10 ⁻³	(Mol/Mol)	Norm-		bei 190°C	
	a) b)		(Mol/Mol)		standes		(g/10 min)	
15	(h) (h)							
20	18 -	92,0	49,6	5,0	100	Große	2,6	
	30 -	91,9	50,6	5,6	100	Hohl-	2,5	
25	40 -	91,6	49,9	5,3	100	Körper	2,6	
	42 - Maßnahme 1b), 1c), 1d), 1e), 1f)	91,8	50,1	5,1	99	"	2,6	
30	43,5 1,5				92	Überfahrt-		
						material		
	44 2	93,0	48,2	26,8	97	"		
35	45 3 Maßnahme 1g)							
	Wiedereinspeisung von Katalysator							
	45,5 3,5 Maßnahme 1h)	93,9			112	"		
40	46 4	95,2	47,0	35	106	"	3,9	
	46,75 4,75 Maßnahme 1i)				100	"		
45	48 6	95,1	43,0	44	100	"	5,2	

Fortsetzung Beispiel 3

5	Reaktions- Bemerkungen		Prozeßparameter			HDPE-Pulverdaten		
	dauer als	Reak-	tor-	H ₂ /C ₂ H ₄ -	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ -	Reak-	HDPE-	Fließ-
	Zeit nach	tempe-	ratur	verhält-	verhältnis	tor-	Type	index
	Durch-	(°C)	nis in	in Kreisgas	stand	(%) des		bei 212 N
10	führung von		Kreisgas	10 ⁻⁴	(%) des			Belastung
	Maßnahme		10 ⁻³	(Mol/Mol)	Norm-			bei 190°C
	a) b)		(Mol/Mol)		standes			(g/10 min)
	(h) (h)							
20	52 10		95,3	37,4	96	100	"	7,0
	60 18		95,0	27,0	78	100	"	8,9
25	66 24		95,2	18,5	90	100	"	9,8
	70 28		95,5	12,4	98	100	"	11,4 10
30	74 32		95,5	11,8	102	100	Rohr-	12,0 10
	78 36		95,5	11,1	101	100	qualität	13,1 10

Patentansprüche

- 40 1. Verfahren zur Herstellung von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) durch Polymerisation einer Reaktor-
gasmischung, die hauptsächlich Ethen, des weiteren Wasserstoff und ein Comonomeres, z.B. Buten-1,
enthält, in Anwesenheit eines Katalysators in einer Gasphasen-Wirbelbettreaktionszone, in die zur
Verwirbelung des in ihr befindlichen HDPE-Partikelbetts unter Betriebsbedingungen die Reaktorgasmi-
45 schung durch eine Gasverteilungseinrichtung eingeführt und die nicht umgesetzte Reaktorgasmischung
als Kreisgas in den Reaktor zurückgeführt wird, wobei aus den stationären Betriebsbedingungen der
Reaktion für die Herstellung eines Polymerisats, das für die Fertigung von Große-Hohlkörper-Ferti-
gungserzeugnissen geeignet ist, direkt auf die Bedingungen der Reaktion für die Herstellung von
Polymerisaten, die zur Fertigung von Papierfolie, kleinen Hohlkörpern und Rohren geeignet sind, ohne
Anlagenabstellung und ohne Anlagenreinigung im Gasphasenpolymerisationsprozeß umgestellt wird,
50 welches die folgenden Stufen umfaßt:
- a) Einstellung einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im Kreisgas entsprechend einem H₂/C₂H₄-
Molverhältnis im Kreisgas von 45×10^{-3} bis 55×10^{-3} Mol/Mol 36 bis 42 Stunden vor Beendigung
der Polymerisationsfahrweise für Große-Hohlkörper-Erzeugnisse bei einer Reaktionstemperatur von
84 bis 96° und einer kontinuierlichen Abgasmengenausschleusung entsprechend einem Ab-
55 gas/Kreisgas-Mengenverhältnis von $1,70 \times 10^{-3}$ bis $5,1 \times 10^{-3}$ Nm³/m³.
- b) Unterbrechung der Katalysatorzufuhr
- c) Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr bis zum Absinken des H₂/C₂H₄-Verhältnisses im Kreisgas
auf 30×10^{-3} bis 36×10^{-3} Mol/Mol beginnend gleichzeitig mit b)

- d) Erhöhung der Comonomermenge im Kreisgas, wobei Buten-1 als Comonomeres bevorzugt ist, auf den für die nachzufahrende HDPE-Type charakteristischen Prozeßwert gleichzeitig mit b) und c)
- e) Absenken des Reaktorfüllstandes in 1,5 Stunden schrittweise auf 90 bis 94 % des Normzustandes gleichzeitig mit b)
- 5 f) Schrittweise Erhöhung der Reaktortemperatur auf den für die nachzufahrende HDPE-Type charakteristischen Prozeßwert beginnend mit b)
- g) Fortsetzung der Katalysatoreinspeisung in den Reaktor 3 Stunden nach b)
- h) Erhöhung des Füllstandes im Reaktor auf 110 bis 114 % des Normstandes für 15 bis 35 Minuten nach g)
- 10 i) Einstellung des Normfüllstandes im Reaktor nach h)
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe d), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Papierfolien-Type ist, im Kreisgas ein Buten-1/Ethen-Verhältnis von 20×10^{-4} bis 25×10^{-4} Mol/Mol eingestellt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe d), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Kleine-Hohlkörper-Type ist, im Kreisgas ein Buten-1/Ethen-Verhältnis von 28×10^{-4} bis 44×10^{-4} Mol/Mol eingestellt wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe d), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Rohr-Type ist, im Kreisgas ein Buten-1/Ethen-Verhältnis von mindestens 100×10^{-4} Mol/Mol eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktortemperatur in der Stufe f), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Papierfolien-Type ist, schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise 85 bis 93 °C, auf
- 25 100 bis 103 °C erhöht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktortemperatur in der Stufe f), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Kleine-Hohlkörper-Type ist, schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise von 85 bis 93 °C, auf 103 bis 106 °C erhöht wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktortemperatur in der Stufe f), wenn die nachzufahrende HDPE-Type die Rohr-Type ist, schrittweise von 84 bis 96 °C, vorzugsweise 85 bis 93 °C, auf mindestens 86 °C eingestellt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Stufe h) der Füllstand im Reaktor für 20 Minuten auf 112 % erhöht wird.

40

45

50

55