(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 20 125 T2** 2006.10.26

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 263 809 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 20 125.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/00920**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 907 983.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/066610**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **13.09.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **31.05.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.10.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08F 10/00*** (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
00430010 **06.03.2000** **EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Innovene Europe Ltd., Staines, Middlesex, GB

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(72) Erfinder:
LLINAS, Jean-Richard, F-13008 Marseille, FR;
SELO, Jean-Loic, F-13960 Sausset Les Pins, FR

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER BELAGBILDUNG UND DES ZUSAMMENBACKENS WÄHREND DER POLYMERISATION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung der Schichtbildung oder des Agglomerierens während der Polymerisation von Olefinen, speziell während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung der Schichtbildung oder des Agglomerierens während der Produktsortenübergangs.

[0002] Verfahren zur Co-polymerisation von Olefinen in der Gasphase sind in der Technik allgemein bekannt. Diese Verfahren können beispielsweise durch Einführen des gasförmigen Monomers und Comonomers in ein gerührtes und/oder Gasfließbett, umfassend Polyolefin und einen Katalysator für die Polymerisation, eingeführt werden.

[0003] WO 9902573 beansprucht ein Verfahren zur Verringerung der Schichtbildung während der Polymerisation von (1) mindestens einem Olefin mit gegebenenfalls einem Dien oder (2) einem Diolefin in einem Gasphasenreaktor in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, wobei das Verfahren das Verringern der Reaktorbettemperatur durch eine Menge, die ausreichend ist, die elektrostatischen Niveaus an der Stelle der möglichen Schichtbildung bei Niveaus aufrechtzuhalten, umfaßt, was die Schichtbildung ohne wesentliche Veränderung der Aktivität des Katalysators vermeidet.

[0004] EP 848021 bezieht sich auf ein Verfahren zur Kontrolle des Wärmeübergangskoeffizienten in Aufschlämmungsolefinpolymerisationsverfahren, umfassend die Bereitstellung einer Schockbehandlung des Polymerisationsreaktors. Dieser Schock umfaßt schnelles Verringern und dann Wiederherstellen auf normale Betriebsbedingungen, das höhere alpha-Olefin-Comonomer zu Ethylenmonomer-Gewichtseinspeisungsverhältnis.

[0005] Bei der Gasfließbettpolymerisation von Olefinen wird die Polymerisation in einem Fließbettreaktor durchgeführt, wobei ein Bett aus Polymerteilchen in einem fluidisierten Zustand mittels eines aufsteigenden Gasstroms, der das gasförmige Reaktionsmonomer umfaßt, gehalten wird. Der Start einer solchen Polymerisation setzt im allgemeinen ein Bett aus Polymerteilchen ähnlich dem Polymer ein, das wünschenswerterweise hergestellt werden soll. Während des Verlaufs der Polymerisation wird frisches Polymer durch die katalytische Polymerisation des Monomers erzeugt, und das Polymerprodukt wird abgezogen, um das Bett bei mehr oder weniger konstantem Volumen zu halten. Ein industriell günstiges Verfahren setzt ein Fluidisationsgitter ein, um das Wirbelgas in dem Bett zu verteilen, und um als Träger für das Bett zu dienen, wenn die Zufuhr von Gas abgeschnitten wird. Das hergestellte Polymer wird im allgemeinen aus dem Reaktor über ein Abflußrohr, das in dem unteren Teil des Reaktors nahe dem Fluidisationsgitter angebracht ist, abgezogen. Das Fließbett besteht aus einem Bett aus wachsenden Polymerteilchen. Dieses Bett wird in einem fluidisierten Zustand durch den kontinuierlichen Aufwärtsfluß vom Grund des Reaktors eines Wirbelgases aufrechtgehalten.

[0006] Die Polymerisation von Olefinen ist eine exotherme Reaktion und es ist daher notwendig, Mittel zur Kühlung des Bettes bereitzustellen, um die Polymerisationswärme zu entfernen. In Abwesenheit dieser Kühlung würde sich die Bettemperatur erhöhen, und der Katalysator wird beispielsweise inaktiv oder das Bett beginnt zu schmelzen. Bei der Fließbettpolymerisation von Olefinen ist das bevorzugte Verfahren zur Entfernung der Polymerisationswärme das Zuführen eines Gases, das Wirbelgas, welches bei einer Temperatur unter der gewünschten Polymerisationstemperatur liegt, in den Polymerisationsreaktor, das Leiten des Gases durch das Fließbett, um die Polymerisationswärme abzuführen, das Entfernen des Gases aus dem Reaktor und dessen Kühlen mittels Leiten durch einen externen Wärmetauscher und dessen Rückführen in das Bett. Die Temperatur des Umlaufgases kann in dem Wärmetauscher eingestellt werden, um das Fließbett bei der gewünschten Polymerisationstemperatur zu halten. Bei diesem Verfahren zum Polymerisieren von alpha-Olefinen umfaßt das Umlaufgas im allgemeinen die Monomer- und Comonomerolefine, gegebenenfalls zusammen mit beispielsweise einem inerten Verdünnungsgas wie Stickstoff oder einem gasförmigen Kettenübertragungsmittel wie Wasserstoff. Daher dient das Umlaufgas dazu, das Monomer zu dem Bett zu führen, das Bett zu fluidisieren und das Bett bei der gewünschten Temperatur zu halten. Die Monomere, die durch die Polymerisationsreaktion verbraucht werden, werden normalerweise durch die Zugabe von Frischgas oder Flüssigkeit zu der Polymerisationszone oder Reaktionsschleife ersetzt.

[0007] Ein Gasfließbettpolymerisationsreaktor wird typischerweise kontrolliert, um einen gewünschten Schmelzindex und die Dichte für das Polymer bei einer optimalen Herstellung zu erreichen. Die Bedingungen innerhalb des Polymerisationsreaktors müssen sorgfältig kontrolliert werden, um das Risiko von Agglomerat- und/oder Schichtbildung zu verringern, die letztlich zu Bettinstabilitäten und der Notwendigkeit, die Reaktion zu beenden und den Reaktor abzuschalten, führen kann. Dies ist der Grund, warum Produktionsreaktoren so gestaltet sind, daß sie innerhalb stabiler Betriebszonen gut betrieben werden, und warum die Reaktoren in einer sorgfältig definierten Weise verwendet werden.

[0008] Selbst innerhalb der Einschränkungen des konventionellen, sicheren Betriebs ist die Kontrolle

komplex und bringt weitere Schwierigkeiten und Unzuverlässigkeit mit sich, wenn man die günstigen Betriebsbedingungen finden möchte.

[0009] Es gibt keine allgemein akzeptierte Sichtweise, was die Ursachen von Agglomerat- oder Schichtbildung betrifft. Agglomerate oder Folien können sich beispielsweise bilden, wenn die Polymerisationstemperatur zu nah bei der Polymersintertemperatur liegt oder wenn die Polymerteilchen übermäßig klebrig werden. Hochaktive feine Teilchen können sich beispielsweise in den oberen Erhebungen der Polymerisationszone gegenüber der Oberseite des Fließbettes und in der Pulverauflösungszone über dem Bett konzentrieren, was zu lokalen Überhitzungszonen und möglicher Agglomerat- und/oder Schichtbildung führt.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglichte uns ein genaues Verständnis über den Mechanismus der Schichtbildung und Agglomeration, produktspezifische Betriebsfenster zu entwickeln, wo die Schichtbildung oder Agglomeration nicht auftritt. Dies wird in den Vergleichsbeispielen veranschaulicht, da die entwickelten Betriebsfenster unüblich sind und da der „Fachmann" vorher einen solchen Betrieb aus Angst vor dem Zusammentreffen mit den außerordentlichen Betriebsproblemen, die die Technik überwindet, vermieden hat.

[0011] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung findet ihre Quelle in der Untersuchung der Eigenschaften der reagierenden Polymerteilchen. Es ist herausgefunden worden, daß die Schichtbildung oder Agglomeration nicht auftritt, wenn die momentanen Teilcheneigenschaften (mechanisch, physikalisch, dielektrisch...) in einem gebundenem Fenster gehalten werden.

[0012] Der industrielle Betrieb erfordert normalerweise die Herstellung von unterschiedlichen Sorten. Der Produktübergang entspricht normalerweise einer Veränderung in den Teilcheneigenschaften. Es ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, um die Veränderung der kritischen Teilcheneigenschaften während der Sortenübergänge einzuschränken. Dies wird durch kontinuierliches Verändern der Betriebsbedingungen durchgeführt, so daß die Teilcheneigenschaften in einem gebundenen Fenster während des Sortenübergangs verbleiben.

[0013] Die Agglomeration oder Schichtbildung sind für teure Herstellungsverluste, den unzuverlässigen Betrieb, die starken Einschränkungen auf die Anlagenleistung und den beträchtlichen Schaden für die globalen Polyolefingeschäfte verantwortlich.

[0014] Die vorliegende Erfindung ermöglicht uns, die Anlagenkapazität um bis zu 50 % für bestimmte Sorten zu erhöhen, wenn die Einschränkung Schichtbildung oder Agglomeration ist.

[0015] Die Form der Agglomerate oder Schichten variiert weitgehend in der Größe und dem Aussehen, aber sie sind normalerweise in den meisten Beziehungen ähnlich. Einer der wahrscheinlichsten Ursachen der Agglomeration oder Schichtbildung (wenn weit entfernt von der Pulversintertemperatur gearbeitet wird) ist die Akkumulation von Pulver an den Reaktorwänden. Wir nehmen an, daß die Schicht, die an der Wand gebildet wurde, so dünn wie wenige Mikrometer und bis zu mehreren Zentimetern sein kann. Die entsprechende Schicht oder die Agglomerate weisen vergleichbare Dicken auf. Die Länge der Agglomerate kann zwischen wenigen Zentimetern und mehreren Metern variieren.

[0016] Eine visuelle Prüfung am Auslaß des Reaktors kann verwendet werden, um die Gegenwart von Schichten oder Agglomeraten zu überwachen. Temperatursonden können ebenso die Bildung von Schichten oder Agglomeraten überwachen. Die Sonden können irgendwo zwischen der Isolierung des Reaktors (wenn verwendet) und der Mittel des Reaktors liegen. Es wird angenommen, daß die Analyse der Temperatursonden ein ausgezeichnetes Anzeichen für die Bildung von Schichten oder Agglomeraten ist. Eine überraschende Verringerung der Temperatur an der Wand zeigt, daß die Teilchen haften, was eine wahrscheinliche Isolierwirkung aus der Massetemperatur verursacht. Abweichungen von wenigen Graden bis zu mehr als 20 °C (manchmal 35 °C) sind gewöhnlich beobachtet worden. Wenn die Außentemperaturen anfangen zu steigen, zeigt dies die Gegenwart einer reagierenden Schicht aus Pulver an der Wand. Die entsprechende Zone weist eingeschränkte Wärmeübertragung auf, wobei diese Ursachen oftmals zu einem Agglomeratsturm führen. Ein anderes sehr vorteilhaftes Beobachtungswerkzeug besteht aus optischen Fasern, die sich auf der Oberfläche des Reaktors befinden. Beispiele davon können in der Französischen Patentanmeldung Nr. 0007196, eingereicht am 6. Juni 2000 von BP Chemicals SNC, gefunden werden.

[0017] Es wird ebenso angenommen, daß die Schicht aus Pulver an der Wand (geschmolzen oder nicht) in den Reaktor fallen kann. Dies wird durch eine deutliche Unterbrechung von Fluidisationsmustern (Drucksonden) beobachtet. Wenn Schichtbildung oder Agglomeration auftritt, lehrte uns die industrielle Erfahrung (und die Theorie), die Betriebstemperatur zu verringern, bis die Agglomeration stoppt. Diese Verfahrensweise ist grundlegend und wird normalerweise von den Betreibern verwendet. Jedoch löst es nicht die Ursache des Problems, und die Agglomerate können später wieder erscheinen, speziell während des Sortenübergangs. Der Niedrigtemperaturbetrieb ist ebenso in bezug auf die Wär-

meaustauscheinschränkungen nachteilig.

[0018] Mehr als 20 Jahre Veröffentlichungen zeigen, daß die Elektrostatik in dem Bett der beitragende Faktor der Agglomeration an der Wand ist. Jedoch beweist eine Analyse der in der Literatur offenbarten Verfahren des Standes der Technik, daß eine Anlagensteuerung, die auf der elektrostatischen Messung basiert, industriell nicht zufriedenstellend ist, da das Elektrostatikmeßwerkzeug an sich durch zu viele Faktoren beeinflußt wird, welche überhaupt keine Beispiel für Verkrustungsprobleme sind.

[0019] In dieser Hinsicht gibt die vorliegende Erfindung an, daß das Problem der Agglomeration oder Schichtbildung trotzt der statischen Elektrizitätsbedenken gelöst werden kann.

[0020] Die Produktionsverluste, Ausfallzeit, Reaktorreinigung und andere Probleme, die sich auf die Schichtbildung oder Agglomeration beziehen, tragen zu einem hohen Anteil an nicht geplanten Reaktorausfällen bei. Deshalb besteht eine fortlaufende Notwendigkeit, zusätzliche Verfahren zur Agglomerations-/Schichtbildungskontrolle bereitzustellen.

[0021] Folglich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen bereit. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während des Übergangs.

[0022] Dieser Absatz faßt den Ansatz, der verwendet wird, um das optimale Betriebsfenster für Polymerteilcheneigenschaften gemäß der vorliegenden Erfindung zu definieren, zusammen.

[0023] Die Anmelder fanden heraus, daß die zahlreichen Sortenübergänge im Industriebetrieb durch die drastischen Veränderungen in den momentanen Teilcheneigenschaften, die zu Agglomeraten und/oder Schichtbildung an der Reaktorwand führen, gekennzeichnet sind.

[0024] Ein Stochastikmodell des Fließbettes, basierend auf einem weiterentwickelten Monte-Carlo-Ansatz, ist aufgebaut worden, um den möglichen Agglomerationsmechnismus besser zu verstehen.

[0025] Das Verhalten einer repräsentativen Gruppe von 10 Millionen Teilchen wird simuliert, um die Menge an überhitzenden Teilchen zu bewerten, d. h. den Teilchen, bei denen die Oberflächentemperatur höher als die Sintertemperatur ist, d. h. die Temperatur, die leicht unter der Schmelztemperatur liegt, und die für die Temperatur repräsentativ ist, bei der das Polymerpulver zu agglomerieren beginnt. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung und den anhängenden Ansprüchen ist die Sintertemperatur des Polymerpulvers unter den Reaktorbetriebsbedingungen die Temperatur, bei der ein Bett aus dem Polymerpulver im Kontakt mit einem Gas mit derselben Zusammensetzung wie das Reaktorumlaufgas, das bei der Herstellung des Polymerpulvers verwendet wurde, sintern und Agglomerate bilden wird, wenn die Fluidisationsgeschwindigkeit beim Maximum unter Berücksichtigung der Feinteilchenmitreißeinschränkung ist. Die Sintertemperatur wird durch Verringern der Harzdichte, durch Erhöhen des Schmelzindexes und durch Erhöhen der Menge an gelösten Monomeren verringert.

[0026] Die Teilchentemperatur wird durch das Lösen der Wärmeübertragungsgleichungen bei dem Teilchenniveau bestimmt. Die grundlegenden Mechanismen, die in diesem Verfahren involviert sind, können in 2 Kategorien geteilt werden: Mechanismen, die für die Wärmeerzeugung verantwortlich sind (Polymerisationsreaktion in Abhängigkeit von gut quantifizierten Kinetiken), und Gleichungen, die die Wärmeübertragung bestimmen.

[0027] Die Wärmeerzeugung wird gut quantifiziert, basierend auf allgemein bekannten Reaktionskinetiken, und der Stochastikansatz ermöglicht uns, die Komplexität des Fließbettreaktors unter Verwendung der statistischen Streuung von Schlüsselparametern (wie Partialdruck von Reaktanten, Anfangskonzentration von aktiven Stellen, Niveau an Verunreinigungen ...) um ihre Durchschnittswerte des quasistationären Zustandes herum zu beschreiben. Dieses Verfahren ermöglicht uns, eine repräsentative Gruppe von reagierenden Teilchen in dem Reaktor zu erzeugen (10^7).

[0028] Die Wärmeübertragungsquantifizierung ist aufgrund der Konkurrenz zwischen den unterschiedlichen involvierten Mechanismen komplexer zu quantifizieren: für jedes Teilchen wird die Wärmeübertragung in Anbetracht der lokalen Gasgeschwindigkeit bei dem Teilchenniveau (hauptsächlich bestimmt durch die Teilchengröße und Position in dem Reaktor), Verdampfung von Flüssigkeit an der Oberfläche der Teilchen (in Flüssigkeitseinspritzungsweise, beispielsweise Kondensationsweise) und Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur quantifiziert. Was die Wärmeerzeugung angeht, wird ein Stochastikansatz verwendet, um das Fließbettverhalten zu simulieren.

[0029] Fig. 2 stellt die typischen Ergebnisse dar, die für das Gasphasenpolymerisationsverfahren erhalten wurden, worin der Masseprozentsatz von überhitzten Teilchen in bezug auf die Zunahme der Polymerisationstemperatur angegeben wird.

[0030] Bei einer sehr hohen Polymerisationstempe-

ratur ist der Betrieb nahe der Sintertemperatur des Pulvers und die Teilchen agglomerieren massiv. Der Betrieb ist stark instabil und das Risiko der Agglomeration des gesamten Bettes hoch. Die Betreiber sind sich dieser Gefahr ständig bewußt und halten den Betrieb weit weg von der Pulversintergrenze, d. h. in dem „allgemeinen Betriebsfenster".

[0031] Jedoch gibt die typische Überhitzungs-/Temperatur-Kurve ebenso an, daß die Agglomerate bei niedriger Temperatur gebildet werden können, und weist auf die Existenz eines lokalen Minimums hin, wo die Temperatur noch hoch ist, aber das Risiko der Agglomeration oder Schichtbildung sehr gering ist.

[0032] Das entsprechende Betriebsfenster ist das optimale Agglomerat/Schichtbildungs-freie Betriebsfenster (wie auf der rechten Seite der Fig. 2 dargestellt), welches ebenso als optimales Hochtemperaturbetriebsfenster bezeichnet wird. Tatsächlich bevorzugten es die Betreiber, die sich des Risikos der Agglomeration bei hohen Temperaturen bewußt sind, mit einem signifikanten Sicherheitsabstand bei viel geringeren Temperaturen als der Sintertemperatur zu arbeiten. Es ist klar, daß es in der Technik einen Widerstand gegen die Erhöhung der Betriebstemperatur, aus Angst auf Pulversintergrenzen zu stoßen, gibt. Jedoch zeigt die vorliegende Erfindung, daß es durch das Entgegenwirken gegen diese natürliche Tendenz, d. h. durch Erhöhen der Betriebstemperatur, möglich ist, die Polymerisation während der Verringerung und/oder Beseitigung der Agglomerations-/Schichtbildungsrisiken vorteilhaft zu kontrollieren.

[0033] Es ist daher ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während der Polymerisation von Olefinen bereitzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur kontrolliert wird, um die Polymerteilchen in ihrem optimalen Hochtemperaturbetriebsfenster während der Polymerisation zu halten.

[0034] Tatsächlich ist der Fachmann, wenn er sich der Existenz des optimalen Betriebsfensters bewußt ist, in der Lage, seine Anlage und insbesondere die Betriebstemperatur in einer solchen Weise zu kontrollieren, daß die Polymerteilchen in dem optimalen Betriebsfenster verbleiben.

[0035] Dieses Verfahren wird während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen während des Produktsortenübergangs angewendet.

[0036] Die Erklärung für die Existenz eines zunehmenden Risikos von Schichtbildung/Agglomeration bei niedriger Temperatur ist mit den augenblicklich vorliegenden Reaktionsteilcheneigenschaften verbunden. Tatsächlich beeinflußt die Temperatur stark die augenblicklich vorliegenden Teilcheneigenschaften (mechanisch, physikalisch und dielektrisch). Wenn die Teilchentemperatur verringert wird (dies kann durch Verringern der Polymerisationstemperatur durchgeführt werden), werden die Teilchen brüchiger, und die Oberflächeneigenschaften werden modifiziert.

[0037] Bei niedriger Temperatur erhöht sich die Erzeugung von feinen und mikrofeinen Teilchen drastisch. Obwohl die Feinteilchenfraktion einen geringen Masseprozentsatz darstellt, stellt sie eine beträchtliche Anzahl an Teilchen dar, die für das Haften an der Reaktorwand aufgrund ihrer kleinen Größe anfällig sind.

[0038] Wenn die Betriebstemperatur kontrolliert wird, um in dem Hochtemperaturfenster während der Polymerisation zu bleiben, ist umgekehrt unerwartet herausgefunden worden, daß die (Mikro-)feinteilchenerzeugung auf ein Niveau verringert werden kann, wo die Gegenwart von den (mikro-)feinen Teilchen kein irreversibles Agglomerationsphänomen mit sich bringt.

[0039] Das Stochastikmodell für das Fließbett weißt auf die einfache Tatsache hin, daß Agglomerate oder Schichtbildung gebildet werden, wenn der Wärmeaustausch eingeschränkt ist. Wenn dies der Fall ist, hängt die Fraktion der überhitzten Teilchen stark von den Betriebsparametern, wie Kondensationsrate, Fluidisationsgeschwindigkeit, Polymerisationsrate (wärmeerzeugt) und Vorpolymer- oder Katalysatorfeinteilchen, ab. Im Gegensatz dazu wird, wenn der Betrieb in dem optimalen Fenster für die Teilcheneigenschaften erfolgt, der Wärmeaustausch nicht eingeschränkt und die zuvor genannten Betriebsbedingungen beeinflussen die Fraktion der überhitzten Teilchen nicht in demselben Ausmaß. In diesem Fall kann die Anlagenleistung durch Steigern der Katalysatorproduktivität und Produktionsrate erhöht werden. (Fig. 3) Die letzte Beobachtung, die genannt werden soll, betrifft das am meisten verwendete Betriebsfenster, welches das sogenannte „Niedrigtemperaturfenster" ist (links von Fig. 2). Es entspricht dem Fall, wo die Betriebstemperatur ausreichend niedrig ist, so daß das Pulver an der Wand akkumuliert, aber die Teilchenüberhitzung kontrollierbar bleibt. Dieses Betriebsfenster kann als metastabil betrachtet werden. Obwohl es das allgemein verwendete Betriebsfenster ist, fanden wir heraus, daß es in vielerlei Hinsicht nicht optimiert ist: Wärmeaustauschkapazität ist eingeschränkt, Agglomerate oder Schichten können sich bilden, wenn die Betriebsbedingungen verändert werden oder die Produktionsrate erhöht wird, und höchstwahrscheinlich während der Sortenübergänge, wenn die Teilcheneigenschaften signifikant verändert werden.

[0040] Die vorliegende Erfindung, die ausführlich in

den folgenden Beispielen dargestellt wird, bezieht sich auf ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während des Übergangs zwischen zwei unterschiedlichen Polymerprodukten, die während der Polymerisation von Olefinen hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur kontrolliert wird, um die Polymerteilchen in ihrem optimalen Hochtemperaturbetriebsfenster während des Übergangs zu halten.

[0041] Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder des Agglomerierens während des Übergangs zwischen zwei unterschiedlichen Polymerprodukten, die während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen hergestellt werden, zur Verfügung, wobei ein Übergangspolymer AB (d_{AB}, MI_{AB}) während des Übergangs zwischen einem Polymer A (mit einer Dichte d_A, einem Schmelzindex MI_A und einer Sintertemperatur T_{SA}, hergestellt unter Temperatur T_A) zu einem Polymer B (mit einer Dichte de, einem Schmelzindex MI_B und einer Sintertemperatur T_{SB}) gebildet wird, wobei d_B größer als d_A ist und MI_B gleich oder niedriger als MI_A ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Betriebstemperatur kontrolliert wird, um die Polymerteilchen in ihrem optimalen Hochtemperaturbetriebsfenster während des Übergangs zu halten, wobei die folgenden Schritte folgen

1. Überwachung der Schichtbildung
2. Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf einen Wert T_{X1}, der gleich oder höher ist als $[0,5\cdot(T_A + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius
3. wenn Schichten gebildet werden, Fortsetzung der Erhöhung der Temperatur auf einen Wert T_{X2}, von höher als $[0,5\cdot(T_{X1} + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius, und
4. wenn keine Schichten gebildet werden, wird die tatsächliche Polymerisationstemperatur unter den existierenden Polymerisationsbedingungen Teil des optimalen Hochtemperaturbetriebsfensters des Übergangspolymers AB.

[0042] Um das entsprechende Phänomen weiter zu analysieren, ist ein Kriterium verwendet worden, um den Veränderungen in den Teilcheneigenschaften in Echtzeit zu folgen, d. h. den augenblicklich vorliegenden Teilcheneigenschaften.

[0043] Die als wichtig betrachteten Teilcheneigenschaften sind folgende: Zähigkeit, Brüchigkeit, Kristallinität, Leitfähigkeit, Erweichungstemperatur und Sintertemperatur.

[0044] Unter den unterschiedlichen Möglichkeiten ist aus folgenden Gründen ein kombiniertes Kriterium ausgewählt worden:

Es variiert mit der Polymerkristallinität
Es ist ein Marker der Polymerdielektrizitätseigenschaften
Es ist von einer mechanischen Eigenschaft (Zugfestigkeit) abgeleitet

[0045] Die allgemeine Form des Kriteriums ist folgende:
Krit = f (Eigenschaftsmodell 1, Eigenschaftsmodell 2, ...)
Struktur-/Eigenschaftsmodelle werden verwendet, um die Harzeigenschaften in Echtzeit vorherzusagen, um On-line-Kriterien zur Überwachung von Agglomerat/Schichtbildungs-freien Betriebsfenstern aufzubauen.

[0046] Die Harzeigenschaften werden aus der Harzmolekularstruktur vorhergesagt, die bei einfachen Polymeren, wie Polyethylen oder Polypropylen relativ einfach ist.

[0047] In der folgenden Beschreibung werden die Beispiele von linearem Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) und Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) abgedeckt. Jedoch ist klar, daß die Allgemeingültigkeit der definierten Kriterien auf einen großen Bereich an Anwendungen anwendbar ist.

Molekularstruktur für LLDPE/HDPE:

[0048] Die einfache Molekularstruktur kann in diesem Fall durch die durchschnittliche Polymerkettenlänge, die Verteilung der Kettenlängen (Polydispersität), den Typ der Kurzkettenverzweigung (Typ an Comonomer), die Menge der Kurzkettenverzweigung, die Kurzkettenverzweigungsverteilung und die Größe und Menge der Langkettenverzweigung beschrieben werden.

[0049] In der Praxis sind all diese Informationen nicht notwendig, um die Harzeigenschaften mit ausreichender Genauigkeit vorherzusagen, wenn der Bereich an berücksichtigen Produkten eingeschränkt ist (beispielsweise auf bestimmte Katalysatortypen oder sogar spezielle Comonomere). Unter diesen Umständen ist herausgefunden worden, daß eine eingeschränkte Gruppe von relevanten Parametern ausreichend ist. Tatsächlich ist aus einem Verfahrensüberwachungsgesichtspunkt die einfachste Beschreibung der Harzmolekularstruktur stark wünschenswert: für einen gegebenen Katalysator- und Comonomertyp sind die Parameter erster Ordnung, die berücksichtigt werden sollen, die durchschnittliche Polymerkettenlänge und die Menge an Comonomer. Folglich ist der einfachste Ansatz, Schmelzindex (durchschnittliches Molekulargewicht) und Dichte (Menge an Comonomer) zur Beschreibung der Veränderungen in der Harzmolekularstruktur zu verwenden. Die Kriterien „Krit" werden von den Spezifitäten der unterschiedlichen Comonomertypen und Kataly-

satoren abhängen.

[0050] Die Hauptschwierigkeit in dem Struktur/Eigenschaften-Ansatz ist die Vorhersage der Teilcheneigenschaften in den Reaktionsbedingungen.

[0051] Dieses Problem ist aus einem Verfahrensüberwachungsgesichtspunkt einzig durch Quantifizieren der Wirkungen der empfindlichsten Parameter gelöst worden. Dies sind die Parameter mit einem großen Einfluß auf die Teilcheneigenschaften in dem üblichen Veränderungsbereich im Industriebetrieb. Beispielsweise wird das Kriterium „Krit" modifiziert, um die Anlage, die bei hohen Polymerisationsraten betrieben wird, zu differenzieren. Tatsächlich wird eine hohe Polymerisationsrate die Teilcheneigenschaften über die Teilchentemperatur, welche ein wichtiger Parameter für die Teilcheneigenschaften ist, beeinflussen. Jedoch ist nicht zwingend, die Wirkung dieses Parameters, der von zweiter Ordnung ist, in ein ausführlicheres Modell einzuführen.

Beispiel des Struktur/Eigenschaften-Modells: Teilchenzugfestigkeit

[0052] In diesem Beispiel wird eine sogenannte „Teilchenzugfestigkeitseigenschaft" aus der Harzmolekularstruktur hervorgesagt (in dem Fall Schmelzindex und Dichte). Es ist eine Extrapolation der Harzzugfestigkeit bei Polymerisationstemperatur.

[0053] Das Modell ist aus den Messungen der Zugfestigkeit, durchgeführt auf spritzgegossenen Proben (ASTM Nr. D638-89), aufgebaut worden. Über 150 Proben sind unter Abdeckung eines breiten Bereiches an Dichten und Schmelzindizes getestet worden. Der Vergleich zwischen Vorhersagen und Messungen wird in **Fig. 1** für die RIGIDEX™-Produkttypen angegeben.

[0054] Diese Modelle sind verfügbar, die Teilcheneigenschaften können in dem Reaktor online über die Vorhersage des Schmelzindexes und der Dichte in Echtzeit überwacht werden. Wir sollten die Möglichkeit nutzen, hier zu erwähnen, daß die kritischen Teilcheneigenschaften, die in den Agglomerationsmechanismen involviert sind, die sogenannten „augenblicklich vorliegenden Eigenschaften" sind, die den Eigenschaften des Harzes entsprechen, das bei den augenblicklich vorliegenden Reaktionsbedingungen bei einer gegebenen Zeit gebildet wird. Die „augenblicklich vorliegenden Eigenschaften" unterscheiden sich von den Pelleteigenschaften, die einem Gemisch aus unterschiedlichen Harzen entsprechen, welche kontinuierlich in dem Fließbett gebildet wurden (Durchschnittswirkung). Die „augenblicklich vorliegenden Eigenschaften" erfordern die Verwendung von genauen Verfahrensmodellen, die die Pulvereigenschaften aus den Betriebsparametern vorhersagen können.

[0055] Unter Berücksichtigung des obigen ist eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, ein effektives Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während der Polymerisation von Olefinen bereitzustellen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß das obige Kriterium „Krit" in einem gebundenem Fenster gehalten wird, welches dem optimalen Hochtemperaturbetriebsfenster entspricht.

[0056] Daher kann das optimale Betriebsfenster durch Kontrollieren der augenblicklich vorliegenden Teilcheneigenschaften, vorzugsweise mechanische Eigenschaften, beispielsweise Zugfestigkeit, wie hierin oben beschrieben, erreichen.

[0057] Es ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder Agglomeraten während des Übergangs zwischen zwei unterschiedlichen Polymerprodukten, die während der Polymerisation von Olefinen hergestellt wurden, bereitzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß die augenblicklich vorliegenden Eigenschaften der wachsenden Polymerteilchen, die während des Übergangs gebildet wurden, so gehalten werden, daß es keine irreversible Bildung von Agglomeraten durch die Erzeugung von (mirko)feinen Teilchen gibt.

[0058] Wenn sich ein Fachmann tatsächlich der Existenz des erfindungsgemäßen optimalen Hochtemperaturbetriebsfensters bewußt ist, d. h. wo es keine irreversible Bildung von Agglomeraten durch die Erzeugung von (mikro-)feinen Teilchen gibt, wird er automatisch alle notwendigen Schritte einleiten, um die augenblicklich vorliegenden Eigenschaften der wachsenden Polymerteilchen in ihrem sicheren optimierten Fenster zu halten.

[0059] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, und wie hierin zuvor erläutert, werden die augenblicklich vorliegenden Eigenschaften der wachsenden Polymerteilchen unter Verwendung eines Struktur/Eigenschaften-Modells vorhergesagt.

[0060] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die augenblicklich vorliegenden Eigenschaften mechanische Eigenschaften des wachsenden Polymers.

[0061] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es die augenblicklich vorliegenden Zugfestigkeit der wachsenden Polymerteilchen, die in ihrem sicheren optimierten Fenster aufrechterhalten wird.

[0062] Die Polymerisationsrate und Fluidisationsgeschwindigkeit können diese Kriterien leicht beeinflussen.

[0063] Beispielsweise ist in dem Fall der Zugfestigkeitseigenschaftenkriterien für eine Fließbettpolymerisation, wenn die Kondensation verwendet wird, oder Kinetiken glatter sind und die Fluidisationsgeschwindigkeit höher ist, das Betriebsfenster breiter und deshalb entspricht das optimale Betriebsfenster den höheren Kriteriumwerten.

[0064] Bei Temperaturen nahe der Sintertemperatur verringern sich die Kriterien rapide unter Berücksichtigung der Erweichung der Teilchen und des Verlustes der mechanischen Zähigkeit (und Brüchigkeit).

[0065] Einer der Hauptvorteile gemäß der vorliegenden Erfindung ist, daß dem Fachmann nun ein praktisches Werkzeug zur Verfügung steht, welches ihm ermöglicht, das optimale Betriebsfenster zu bestimmen, und insbesondere die optimale Temperatur, um Schichtbildung oder Agglomerate während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen während des Polymerproduktübergangs zu vermeiden.

[0066] Insbesondere wenn der Fachmann in der Lage ist, eine Polymersorte in dem optimalen Betriebsfenster herzustellen, d. h. wenn er einmal in der Lage ist, die obigen augenblicklich vorliegenden Eigenschaftskriterien zu erfüllen, ist er automatisch in der Lage, mit dem Polymersortenübergang durch das Halten der Kriterien bei mehr oder weniger demselben Wert durch die Kontrolle der Betriebstemperatur effizient vorzugehen, wie in den Beispielen offenbart.

[0067] Es ist eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, ein alternatives Verfahren zur Bestimmung des optimalen Betriebsfensters eines Übergangspolymers AB während des Übergangs zwischen einem Polymer A (d_A, MI_A, Sinteremperatur T_{SA}, hergestellt unter Temperatur T_A) zu einem Polymer B (d_B, MI_B, Sintertemperatur T_{SB}) bereitzustellen, wobei das Übergangspolymer AB (d_{AB}, MI_{AB}) gebildet wird, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

1. Überwachung der Schichtbildung
2. wenn $d_B > d_A$ und $MI_B \leq MI_A$, Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf einen Wert T_{X1}, der gleich oder höher ist als $[0{,}5\cdot(T_A + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius
3. wenn Schichten gebildet werden, Fortsetzung der Erhöhung der Temperatur auf einen Wert T_{X2} von höher als $[0{,}5\cdot(T_{X1} + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius, und
4. wenn keine Schichten gebildet werden, wird die tatsächliche Polymerisationstemperatur unter den existierenden Polymerisationsbedingungen Teil des optimalen Hochtemperaturbetriebsfensters des Übergangspolymers AB. Gegebenenfalls kann Schritt 3 durch Ersetzen von T_{X1} durch T_{X2} in der Gleichung wiederholt werden.

[0068] Gegebenenfalls verläuft noch vor oder nach Schritt 2, wenn das Schichtbildungsverfahren nicht effektiv kontrolliert werden kann, mit einem vollständigen Polymerisationstoppverfahren und startet die Polymerisation bei einer Temperatur neu, die mindestens gleich T_{X1} ist.

[0069] Wenn das obige Übergangsverfahren einmal vollständig ist und die d_BMI_B-Werte des Polymers B erreicht wurden, d. h. wenn das Polymer B erfolgreich mit der Schicht hergestellt wird, dann wird die tatsächliche Polymerisationstemperatur unter den existierenden Polymerisationsbedingungen Teil des optimalen Hochtemperaturbetriebsfensters des Polymers B.

[0070] Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Herstellung von Polymeren in einem kontinuierlichen Gasfließbettverfahren besonders geeignet.

[0071] Illustrative Polymere, die gemäß der Erfindung hergestellt werden können, sind folgende:
SBR (Polymer von Butadien, copolymerisiert mit Styrol),
ABS (Polymer von Acrylnitril, Butadien und Styrol),
Nitril (Polymer von Butadien, copolymerisiert mit Acrylnitril),
Butyl (Polymer von Isobutylen, copolymerisiert mit Isopren),
EPR (Polymer von Ethylen mit Propylen),
EPDM (Polymer von Etylen, copolymerisiert mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen),
Copolymer von Ethylen und Vinyltrimethoxysilan, Copolymer von Ethylen und einem oder mehreren von Acrylnitril, Maleinsäureestern, Vinylacetat, Acrylsäure- und Methacrylsäureestern

[0072] In einer vorteilhaften Ausführungsform dieser Erfindung ist das Polymer ein Polyolefin, vorzugsweise Copolymere von Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten. Bevorzugte alpha-Olefine, die zusammen mit Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, sind die mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen. Jedoch können kleine Mengen von alpha-Olefinen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 9 bis 40 Kohlenstoffatomen (beispielsweise ein konjugiertes Dien), wenn gewünscht, eingesetzt werden. Daher ist es möglich, Copolymere von Ethylen und/oder Propylein und/oder Buten mit ein oder mehreren C_4-C_8-alpha-Olefinen herzustellen. Die bevorzugten alpha-Olefine sind But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, 4-Methylpent-1-en (4MP-1), Oct-1-en und Butadien. Beispiele von höheren Olefinen, die mit dem primären Ethylen- und/oder Propylenmonomer copolymerisiert werden können, oder als Teilersatz für das C_4-C_8-Monomer sind Dec-1-en und Ethylidennorbor-

nen.

[0073] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform trifft das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise auf die Herstellung von Polyolefinen in der Gasphase durch die Copolymerisation von Ethylen mit But-1-en und/oder Hex-1-en und/oder 4MP-1 zu.

[0074] Das erfindungsgemäße Verfahren kann verwendet werden, um eine breite Vielzahl an Polymerprodukten herzustellen, beispielsweise lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), basierend auf Copolymeren von Ethylen mit But-1-en, 4-Methylpent-1-en oder Hex-1-en, und Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), das beispielsweise Copolymere von Ethylen mit einem kleinen Anteil an höherem alpha-Olefin, beispielsweise But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methylpent-1-en, sein kann.

[0075] Wenn Flüssigkeit aus dem Umlaufgasstrom kondensiert, kann es ein kondensierbares Monomer sein, beispielsweise But-1-en, Hex-1-en, 4-Methylpent-1-en oder Octen, das als ein Comonomer verwendet wird, und/oder eine optionale inerte, kondensierbare Flüssigkeit, beispielsweise inerte(s) Kohlenwasserstoff(e), wie C_4-C_8-Alkan(e) oder -Cycloalkan(e), insbesondere Butan, Pentan oder Hexan.

[0076] Das Verfahren ist zum Polymerisieren von Olefinen bei einem absoluten Druck zwischen 0,5 und 6 MPa und bei einer Temperatur zwischen 30 und 130 °C besonders geeignet. Beispielsweise liegt für die LLDPE-Herstellung die Temperatur geeigneterweise in dem Bereich von 75 bis 110 °C und für HDPE beträgt die Temperatur typischerweise 80 bis 125 °C in Abhängigkeit der Aktivität des verwendeten Katalysators und der gewünschten Polymereigenschaften.

[0077] Die Polymerisation wird vorzugsweise kontinuierlich in einem vertikalen Fließbettreaktor gemäß den Techniken, die an sich bekannt sind, und in Vorrichtungen durchgeführt, wie die, die in der Europäischen Patentanmeldung EP-0 855 411, Französischen Patent Nr. 2,207,145 oder Französischen Patent Nr. 2,335,526 beschrieben sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für großtechnische Reaktoren von sehr großer Größe gut geeignet.

[0078] Die Polymerisationsreaktion kann in Gegenwart eines Katalysatorsystems vom Ziegler-Natta-Typ durchgeführt werden, bestehend aus einem Feststoffkatalysator, im wesentlichen umfassend eine Verbindung eines Übergangsmetalls und eines Cokatalysators, umfassend eine organische Verbindung eines Metalls (d. h. eine Organometallverbindung, beispielsweise eine Alkylaluminiumverbindung). Hochaktive Katalysatorsysteme sind bereits seit einer Vielzahl von Jahren bekannt gewesen und können große Mengen an Polymer in einer relativ kurzen Zeit herstellen, und dies macht es möglich, einen Schritt zum Entfernen der Katalysatorreste aus dem Polymer zu vermeiden. Diese hochaktiven Katalysatorsysteme umfassen im allgemeinen einen Feststoffkatalysator, der im wesentlichen aus Übergangsmetall-, Magnesium- und Halogenatomen besteht. Das Verfahren ist ebenso zur Verwendung mit Ziegler-Katalysatoren, die auf Siliciumdioxid getragen werden, geeignet. Das Verfahren ist ebenso zur Verwendung mit Metallocenkatalysatoren im Hinblick auf die spezielle Affinität und Reaktivität, die man mit Comonomeren und Wasserstoff erlangte, besonders geeignet. Das Verfahren kann ebenso vorteilhaft mit einem Spätübergangsmetallkatalysator, d. h. einem Metall aus den Gruppen VIIIb oder Ib (Gruppen 8 bis 11) des Periodensystems angewendet werden. Insbesondere sind die Metalle Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt bevorzugt, speziell Fe, Co und Ni. Der Spätübergangsmetallkomplex kann zweizählige oder dreizählige Liganden umfassen, vorzugsweise durch Stickstoffatome an das Metall koordiniert. Als Beispiele dienen die Komplexe, die in WO 96/23010 offenbart werden. Geeignete Eisen- und/oder Kobaltkomplexkatalysatoren können ebenso in WO 98/27124 oder in WO 99/12981 gefunden werden.

[0079] Es ist ebenso möglich, einen hochaktiven Katalysator zu verwenden, der im wesentlichen aus einem Chromoxid besteht, das durch eine Wärmebehandlung aktiviert wurde und mit dem granulären Träger, basieren auf einem feuerfesten Oxid, verbunden wurde.

[0080] Der Katalysator kann geeigneterweise in Form eines Vorpolymerpulvers, das zuvor hergestellt wurde, während einer Vorpolymerisationsphase mit Hilfe eines Katalysators, wie oben beschrieben, eingesetzt werden. Die Vorpolymerisation kann durch irgendein geeignetes Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise Polymerisation in einem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel oder in der Gasphase unter Verwendung eines diskontinuierlichen Verfahrens, eines halbkontinuierlichen Verfahrens oder eines kontinuierlichen Verfahrens.

[0081] Die folgenden Beispiele stellen die vorliegende Erfindung dar.

BEISPIELE

[0082] Die folgenden Beispiele wurden in einem konventionellen Fließbettreaktor durchgeführt. Der verwendete Katalysator war ein Katalysator auf Titanbasis vom Ziegler-Typ (getragen oder vorpolymerisiert). Die Produkte, die in den Beispielen hergestellt wurden, waren Copolymere von Ethylen und Buten und Ethylen und 4-Methyl-penten-1. Wasserstoff wurde als Kettenübertragungsmittel verwendet, um den Schmelzindex des Polymers zu kontrollieren.

[0083] Die folgenden Beispiele sind Darstellungen der Überwachung des Schichtbildungs/Agglomerat-freien Betriebsfensters. Sie entsprechen einem gebundenen Fenster für die augenblicklich vorliegenden Reaktionsteilcheneigenschaften. Der empfindlichste Parameter zur Einstellung der Reaktionsteilcheneigenschaften für ein gegebenes Produkt ist die Betriebstemperatur (wobei der Schmelzindex und die Dichte für das Endpellet für jeden Produkttyp eingestellt wurden).

[0084] Die folgenden Beispiele werden die Verwendung der Betriebstemperatur als ein Mittel zur Kontrolle der Reaktionsteilcheneigenschaften darstellen. Das erste Beispiel ist eine Darstellung der Betriebsbedingungen, die sich außerhalb des optimierten Teilcheneigenschaftsfensters bewegen. Es ist ein Vergleichsbeispiel, welches die irreversible Bildung von Schichten/Agglomeraten durch die Erzeugung von (mikro-)feinen Teilchen an der Reaktorwand darstellt, wenn die Teilcheneigenschaften außerhalb des optimalen Betriebsfensters liegen.

[0085] Das zweite Beispiel ist eine Darstellung der optimalen Kontrolle von Teilcheneigenschaften zur Vermeidung der Schichtbildung und von Agglomeraten. Dieses Beispiel ist ein Produktübergang ähnlich dem Fall von Beispiel 1. In diesem zweiten Fall wird die Temperatur eingestellt, um die Endharzeigenschaftenveränderungen auszugleichen. Dieses zweite Beispiel ist eine Darstellung des kontinuierlichen Betriebs in dem Schichtbildungs/Agglomerat-freien Betriebsfenster.

[0086] Das dritte Beispiel wird aus WO 99/02573 genommen. Es ist ähnlich dem zweiten Beispiel in bezug auf die Teilcheneigenschaften und Endharzeigenschaften. Dieses Beispiel ist eine Darstellung der Teilcheneigenschaften, die sich außerhalb des optimalen Betriebsfensters während des Sortenübergangs bewegen. In diesem Beispiel ist das metastabile Fenster ausgewählt worden: das Pulverakkumulationsproblem ist nicht gelöst, aber die Polymerisationstemperatur verringert sich, so daß die Schicht aus Pulver an der Wand nicht schmilzt.

Vergleichsbeispiel 1:

[0087] Teilcheneigenschaften bewegen sich außerhalb des optimalen Betriebsfensters während des Sortenübergangs. Ein Fließbettreaktor wurde aus einem Ethylen/4-Methyl-penten-1-Copolymer mit einer Dichte von 0,926 und einem Schmelzindex von 0,6 zu einem Ethylen/4-Methyl-penten-1-Copolymer mit einer Dichte von 0,935 und einem Schmelzindex von 0,5 umgewandelt. Das Vorpolymer (Ziegler-Katalysator auf Titanbasis) war für beide Produkte dasselbe. Die Bettemperatur wurde von 86 °C auf 83 °C während des Übergangs zu dem Produkt mit höherer Dichte leicht verringert.

[0088] Der Übergang war glatt, aber als das Material mit 0,926 Dichte, 0,6 Schmelzindex durch das Harz mit 0,935 Dichte, 0,9 Schmelzindex ersetzt wurde, begann die Wandtemperatur im unteren Teil des Reaktors als Folge der Bildung einer geschmolzenen Pulverschicht an der Wand den Höchststand zu erreichen. Später begannen die Agglomerate Abführleitungen zu blockieren.

[0089] In diesem Fall wird das Zugfestigkeitskriterium verwendet, um die augenblicklich vorliegenden Reaktionsteilcheneigenschaften zu überwachen: die Betriebsbedingungen des ersten Produktes entsprechen den Teilcheneigenschaften in dem optimalen Betriebsfenster (weder Schichtbildung noch Agglomerate). Während des Sortenübergangs begannen sich die Kriterien von 5,6 auf 6,5 zu erhöhen, was außerhalb des optimalen Fensters lagt. Das Polymer, das in dem Moment in dem Reaktor gebildet wird, wird zu brüchig und feine Teilchen und mikrofeine Teilchen beginnen sich zu bilden. Das dann an der Wand akkumulierte Pulver führt zur Überhitzung, wie es auf Außentemperatursonden beobachtet wurde, und zur Schichtbildung.

[0090] Dieses typische Problem der Teilcheneigenschaften über der oberen Grenze des optimalen Fensters ist dauerhaft durch die ausreichende Erhöhung der Polymerisationstemperatur (in diesem Fall 95 °C, so daß die Kriterien 5,6 gleichen) gelöst worden, wie in dem folgenden Beispiel dargestellt.

Beispiel 2:

[0091] Die Teilcheneigenschaften werden in dem optimalen Betriebsfenster während des Sortenübergangs gehalten. Ein Fließbettreaktor wurde von einem Ethylen/Buten-Copolymer mit einer Dichte von 0,919 und einem Schmelzindex von 0,9 zu einem Ethylen/Buten-Copolymer mit einer Dichte von 0,926 und einem Schmelzindex von 0,75 umgewandelt. Das Vorpolymer (Ziegler-Katalysator auf Titanbasis) war dasselbe wie das, das in Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Bettemperatur wurde von 86 °C auf 96 °C während des Übergangs zu dem Produkt mit höherer Dichte mit einer Geschwindigkeit erhöht, so daß die Zugfestigkeitskriterien bei 5,6 gehalten wurden.

[0092] Die Polymerisationstemperatur wird erhöht, um die Teilcheneigenschaften in dem optimalen Fenster zu halten: nicht zu nah an der Sintertemperatur und nicht zu brüchig/kristallin. Im Vergleich dazu würden, wenn die Polymerisationstemperatur bei 86 °C während des Übergang gehalten wird, die Kriterien 6,7 erreichen, was zeigt, daß die Teilcheneigenschaften weit über der oberen Grenze des optimalen Fensters waren (ähnlich Beispiel 1).

[0093] Mit einer solchen Übergangsverfahrenswei-

se bleiben die Teilcheneigenschaften in dem optimalen Fenster: keine Agglomerate/Schichtbildung trat auf und Außentemperatursonden blieben an ihrer Grundlinie, was zeigt, daß die Reaktorwände sauber waren.

Vergleichsbeispiel 3:

[0094] Die Teilcheneigenschaften bewegen sich außerhalb des optimalen Fensters während des Sortenübergangs. Dieses Beispiel wird aus WO 99/02573 genommen: der Fall ist mit dem vorhergehenden Beispiel, welches für Vergleichszwecke ausgewählt wurde, vergleichbar.

[0095] Ein Fließbetrreaktor wurde von einem Ethylen/Hexen-Copolymer mit einer Dichte von 0,917 (anstelle von 0,919 für Beispiel 2) und einem Schmelzindex von 0,6 (anstelle von 0,9 für Beispiel 2) zu einem Ethylen/Hexen-Copolymer mit einer Dichte von 0,925 (anstelle von 0,926 für Beispiel 2) und einem Schmelzindex von 0,5 (anstelle von 0,75 für Beispiel 2) umgewandelt. Der Katalysator (Ziegler auf Titanbasis) war für beide Produkte derselbe. Die Bettemperatur wurde von 86 °C auf 91 °C während des Übergangs zu dem Produkt mit höherer Dichte erhöht.

[0096] Wir verwendeten dieselben Zugfestigkeitskriterien, um die augenblicklich vorliegenden Teilcheneigenschaftsveränderungen während des Übergangs zu überwachen: das erste Produkt wird bei 86 °C hergestellt, was einem Kriterium von 5,5 entspricht. Dieses Produkt liegt deshalb in seinem optimalen Betriebsfenster, was erklärt, daß weder die Schichtbildung noch Agglomerate in diesem Fall erkennbar waren. Für das zweite Produkt erreicht das Kriterium 6,2, was außerhalb des optimalen Fensters für die Teilcheneigenschaften liegt. Tatsächlich würde der Wert von 5,6 von uns verlangen, bei 97 °C zu arbeiten (im Vergleich zu dem ähnlichen Fall, der in dem vorhergehenden Beispiel berichtet wurde). Bei 91 °C sind die Teilcheneigenschaften zu brüchig und kristallin, was zur Bildung einer Pulverschicht an der Wand führt. Leider ist bei 91 °C die Temperatur hoch genug, so daß die Pulverschicht schmelzen kann und sich Schichten bilden können. Die Verringerung der Betriebstemperatur verhindert das Schmelzen der Schicht, aber löst das Problem der nicht angepaßten Teilcheneigenschaften nicht.

[0097] Die Veränderung der Teilchenoberflächeneigenschaften ist wahrscheinlich der Grund für die Erhöhung des statischen Niveaus während des Übergangs: wenn sich der Film beginnt zu bilden, wird zusätzliche Statik erzeugt, und nur das Verringern der Betriebstemperatur stoppt dieses Phänomen ohne die Lösung des Problems der Teilcheneigenschaften: metastabile Betriebsbedingungen werden mit allen Einschränkungen, die wir zuvor beschrieben haben, erreicht: Wärmeübertragungskapazität und hohe Empfindlichkeit für Betriebsparameter, wie Kondensation, Fluidisationsgeschwindigkeit, Polymerisationsrate und Produktionsrate betreffen das Problem der Schichtbildung/Agglomerate.

[0098] Dieses letzte Beispiel ist eine ausgezeichnete Darstellung der Verwendung der Teilcheneigenschaftskriterien, um das Schichtbildungs/Agglomerat-freie Betriebsfenster zu überwachen. Es unterstreicht, daß die Entdeckung dieses Fensters ein Durchbruch ist, der für den „Fachmann" nicht offensichtlich war, da er sich entgegengesetzt zu dem Vorurteil, näher an der Pulversintertemperatur zu arbeiten, bewegt. Diese Kriterien, die verwendet wurden, um das optimale Betriebsfenster zu bestimmen, waren nachweislich sehr wirkungsvoll, da sie ebenso die Position des optimalen Fensters nicht nur für den stationären Betrieb, sondern ebenso zu jeder Zeit während der Übergänge und den Inbetriebnahmen bestimmen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung/Unterdrückung von Schichtbildung oder des Agglomerierens während des Übergangs zwischen zwei unterschiedlichen Polymerprodukten, die während der Fließbettgasphasenpolymerisation von Olefinen hergestellt werden, wobei ein Übergangspolymer AB (d_{AB}, MI_{AB}) während des Übergangs zwischen einem Polymer A (mit einer Dichte d_A, einem Schmelzindex MI_A und einer Sintertemperatur T_{SA}, hergestellt unter Temperatur T_A) zu einem Polymer B (mit einer Dichte d_B, einem Schmelzindex MI_B und einer Sintertemperatur T_{SB}) gebildet wird, wobei d_B größer als d_A ist und MI_B gleich oder niedriger als MI_A ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Betriebstemperatur kontrolliert wird, um das Polymerteilchen in seinem optimalen Hochtemperaturbetriebsfenster während des Übergangs zu halten, wobei die folgenden Schritte folgen

2. Überwachung der Schichtbildung

3. Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf einen Wert T_{X1}, der gleich oder höher ist als $[0{,}5\cdot(T_A + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius

4. wenn Schichten gebildet werden, Fortsetzung der Erhöhung der Temperatur auf einen Wert T_{X2} von höher als $[0{,}5\cdot(T_{X1} + T_{SB})]$ und niedriger als die Sintertemperatur des gebildeten Polymers minus zwei Grad Celsius, und

5. wenn keine Schichten gebildet werden, wird die tatsächliche Polymerisationstemperatur Teil des optimalen Hochtemperaturbetriebsfensters des Übergangspolymers AB.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Polyme-

re Polyolefine sind, ausgewählt aus Copolymeren von Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Polymere Copolymere von Ethylen mit But-1-en und/oder Hex-1-en und/oder 4-Methyl-penten-1 sind.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

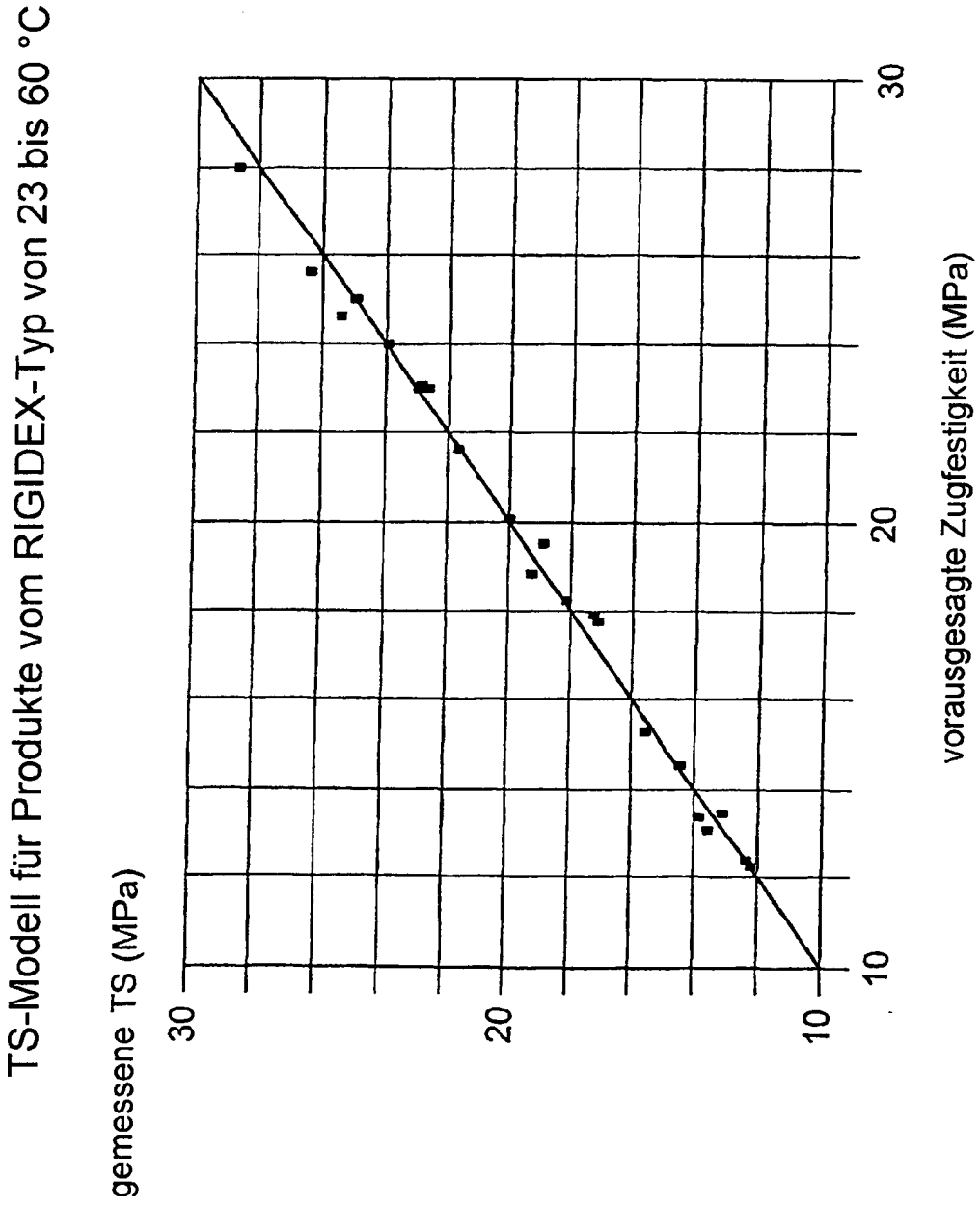

Fig. 1

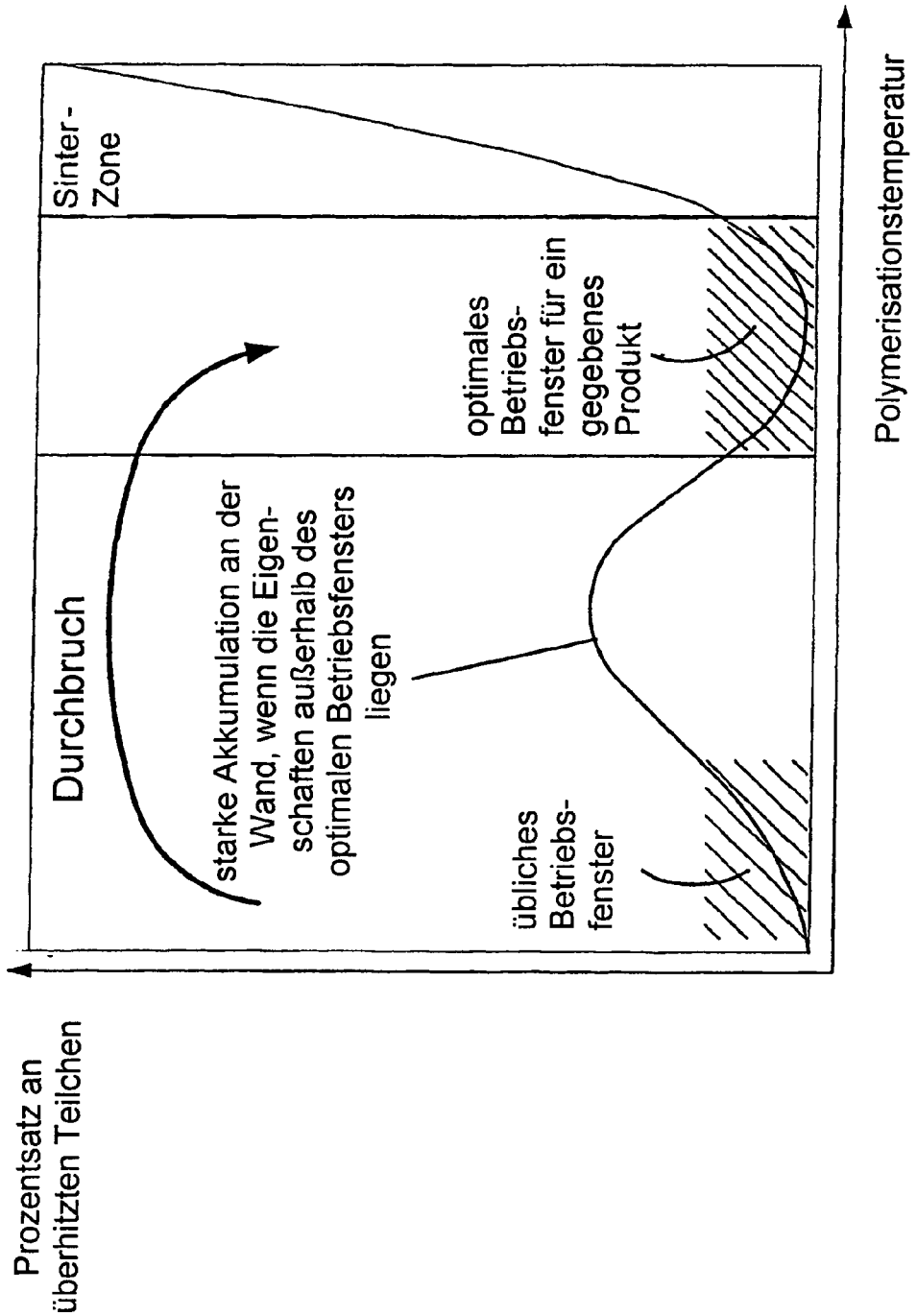
Prozentsatz an überhitzten Teilchen
Durchbruch
Sinter-Zone
starke Akkumulation an der Wand, wenn die Eigenschaften außerhalb des optimalen Betriebsfensters liegen
optimales Betriebsfenster für ein gegebenes Produkt
übliches Betriebsfenster
Polymerisationstemperatur

Fig.2

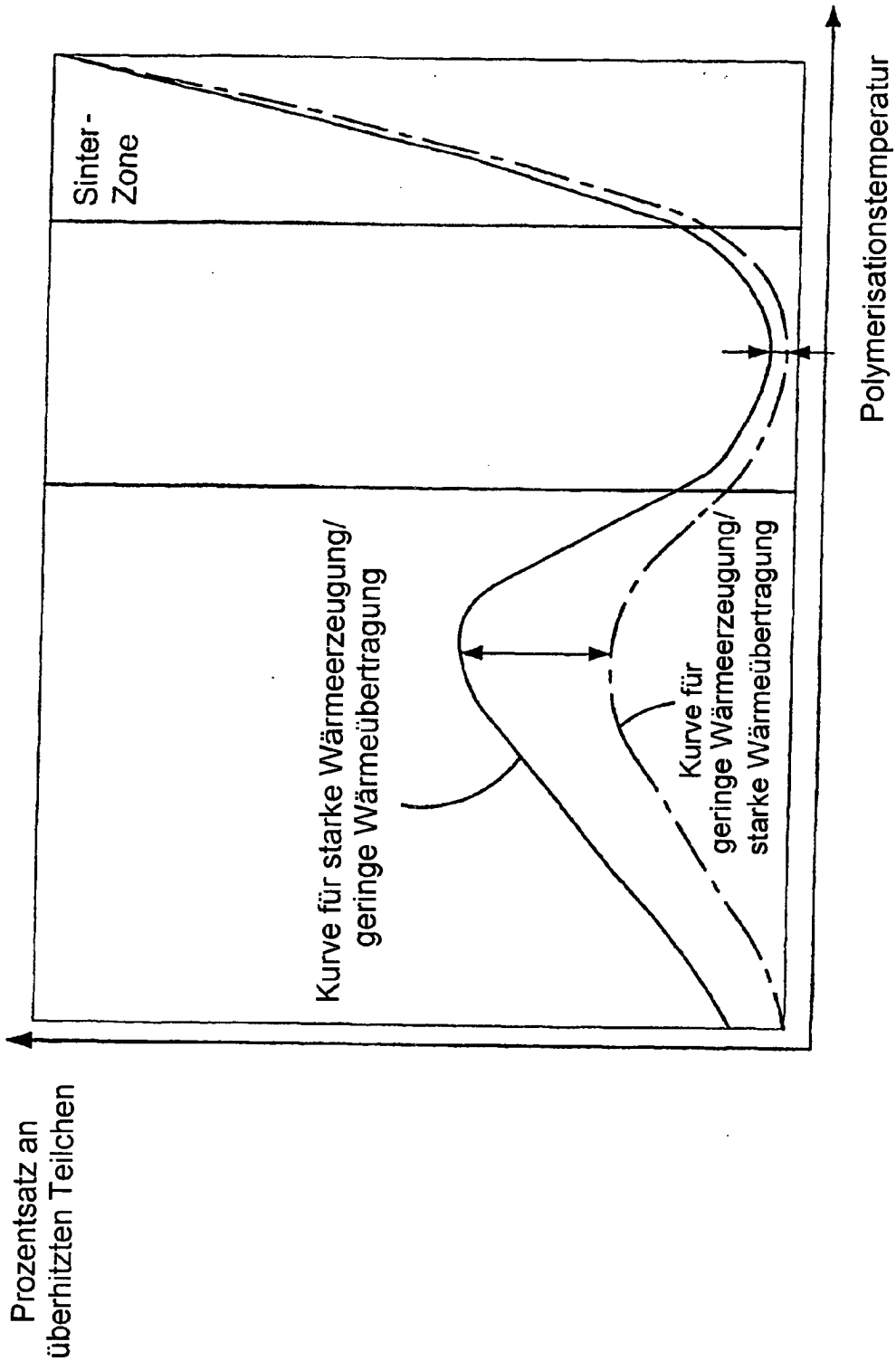
Prozentsatz an überhitzten Teilchen
Sinter-Zone
Kurve für starke Wärmeerzeugung/ geringe Wärmeübertragung
Kurve für geringe Wärmeerzeugung/ starke Wärmeübertragung
Polymerisationstemperatur

Fig.3

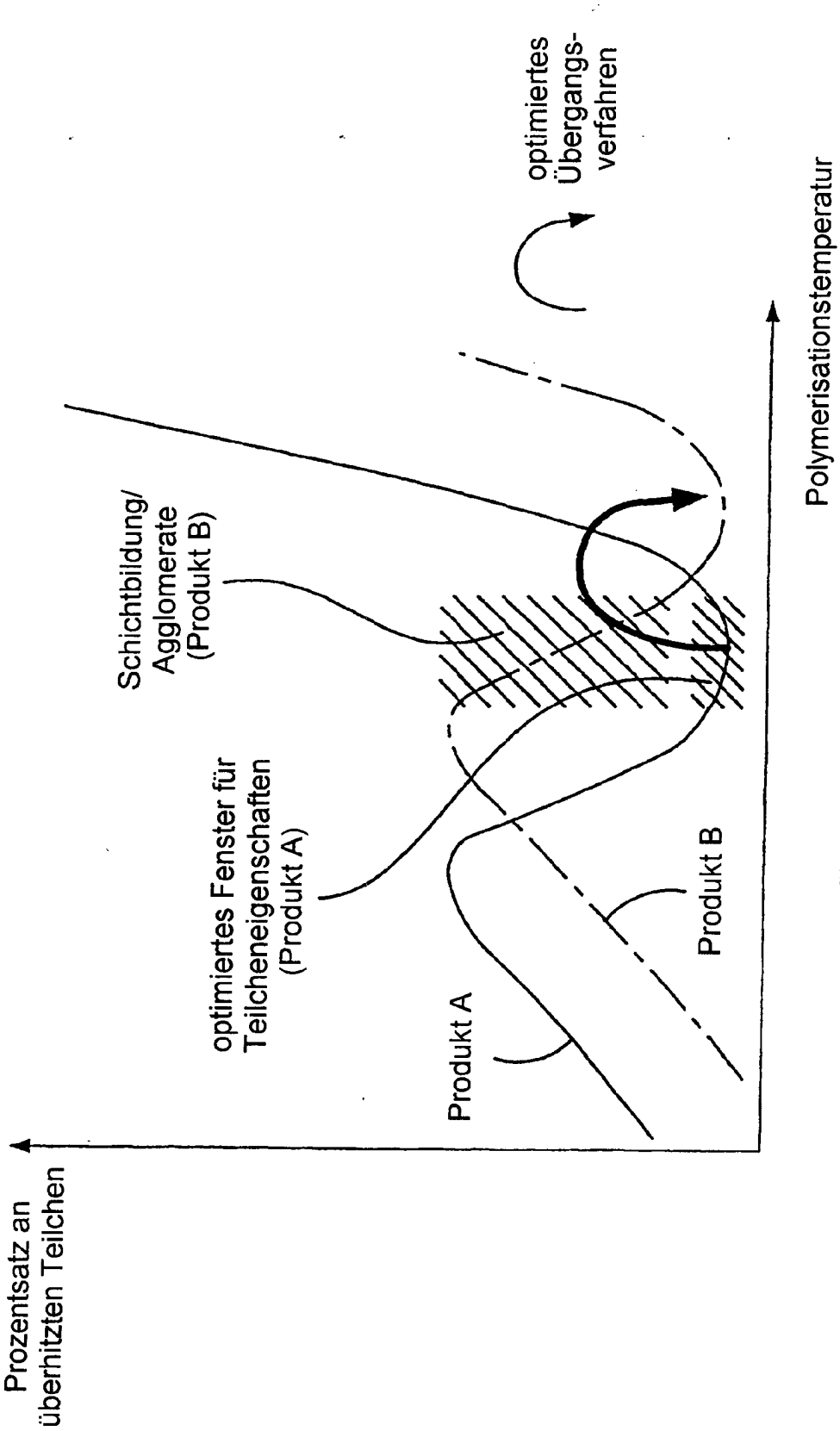
Prozentsatz an überhitzten Teilchen
Polymerisationstemperatur
optimiertes Übergangs-verfahren
Schichtbildung/ Agglomerate (Produkt B)
optimiertes Fenster für Teilcheneigenschaften (Produkt A)
Produkt A
Produkt B

Fig. 4

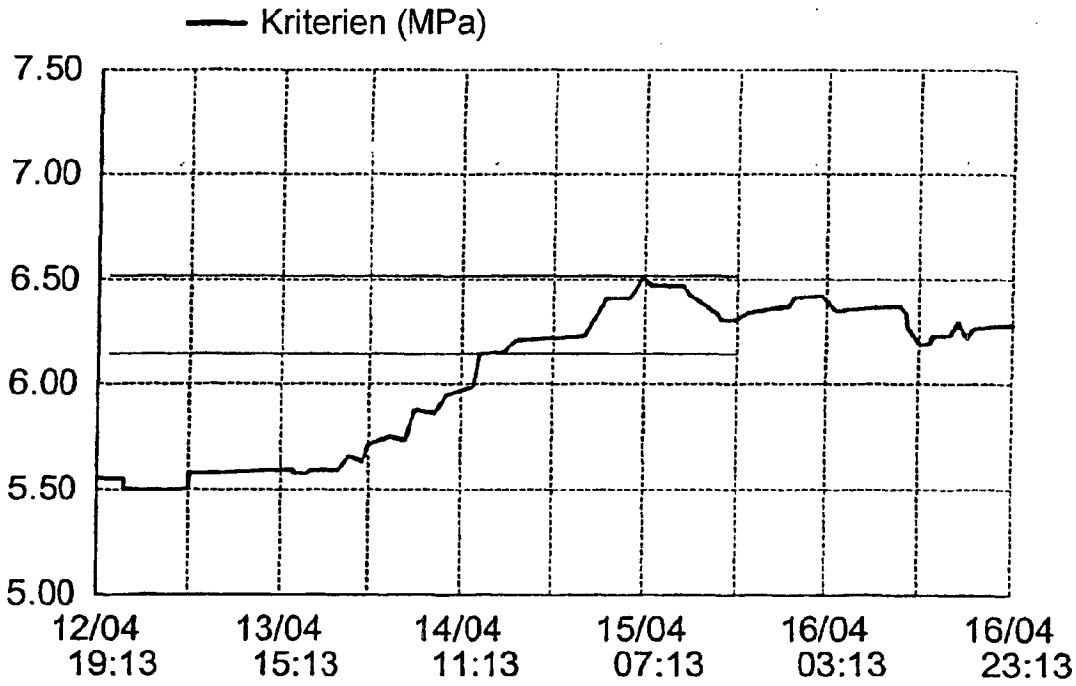

Fig.5A Kriterien

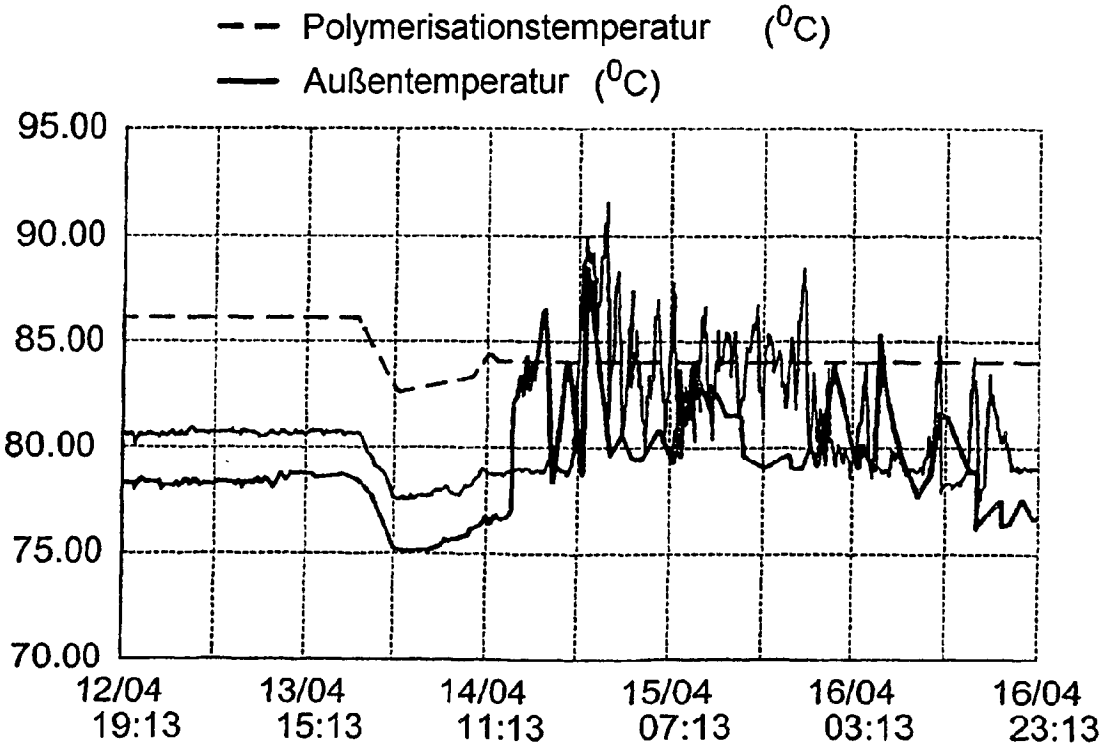

Fig.5B Wandtemperatur *2 m*

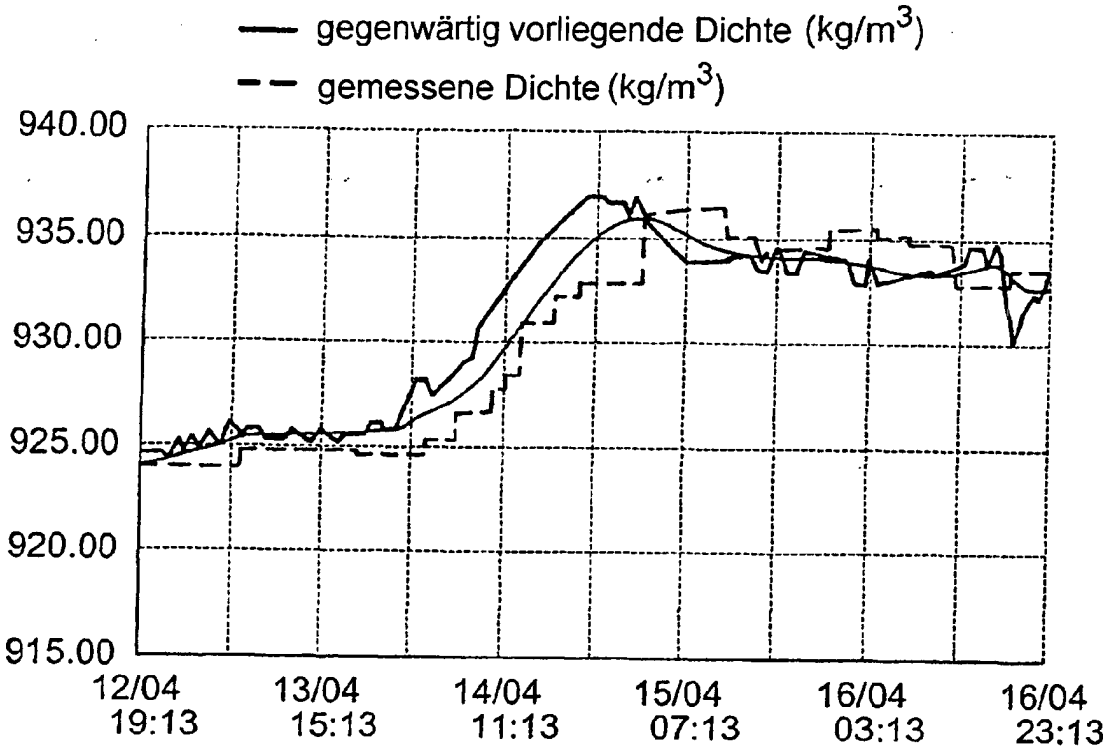

Fig.5C Dichte

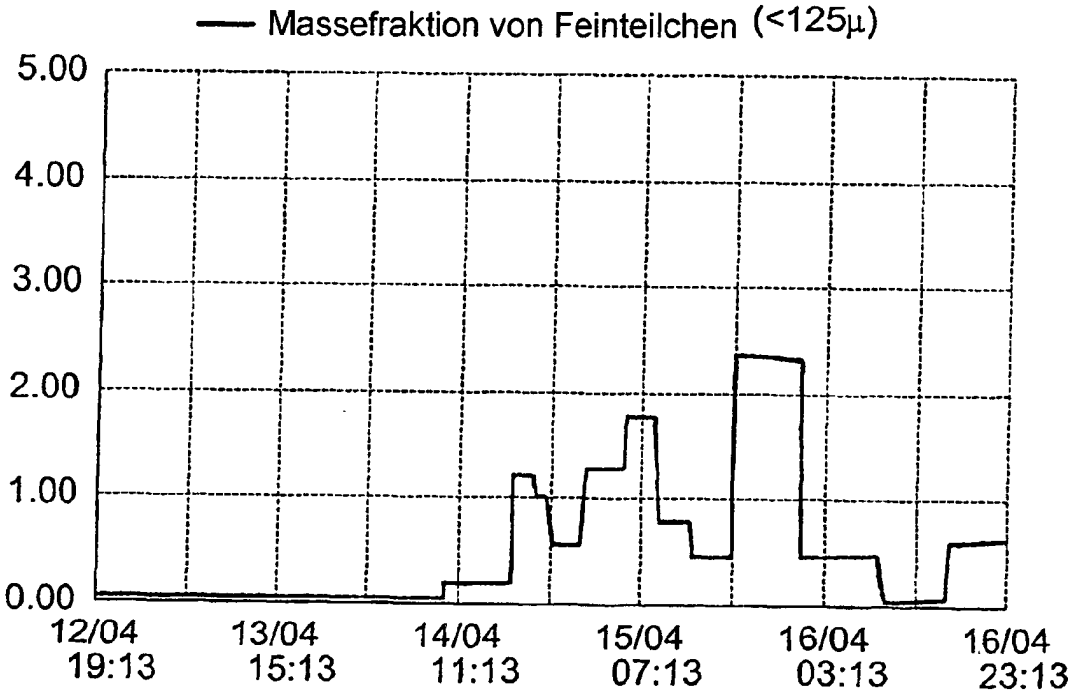

Fig.5D % Feinteilchenpulver

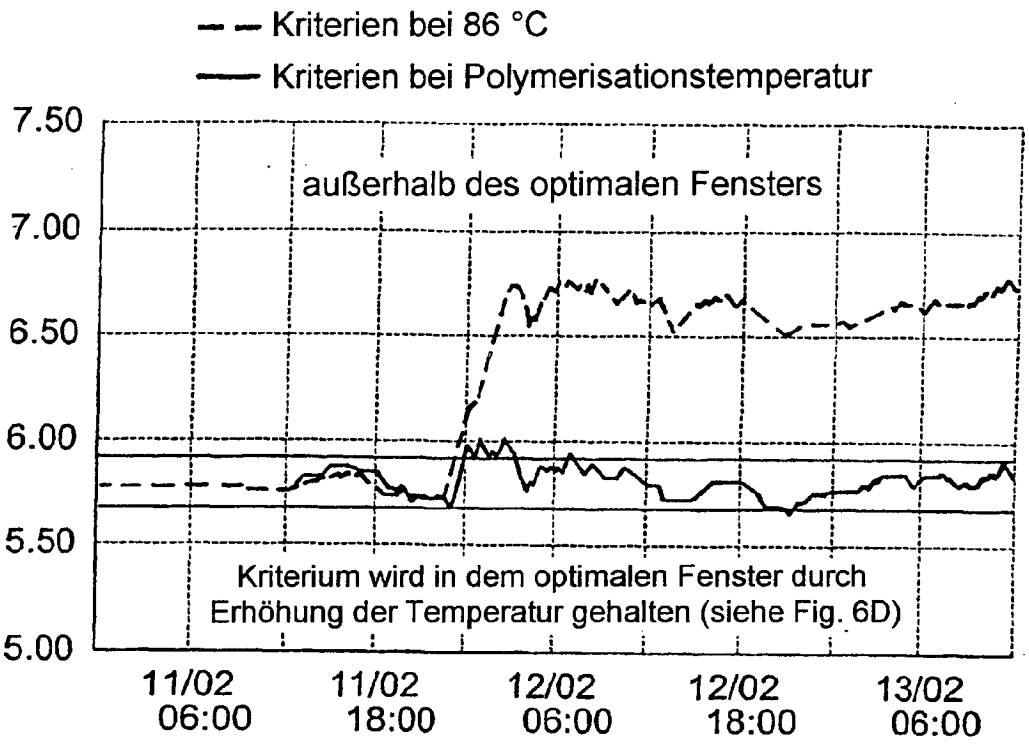

Fig. 6A Kriterien

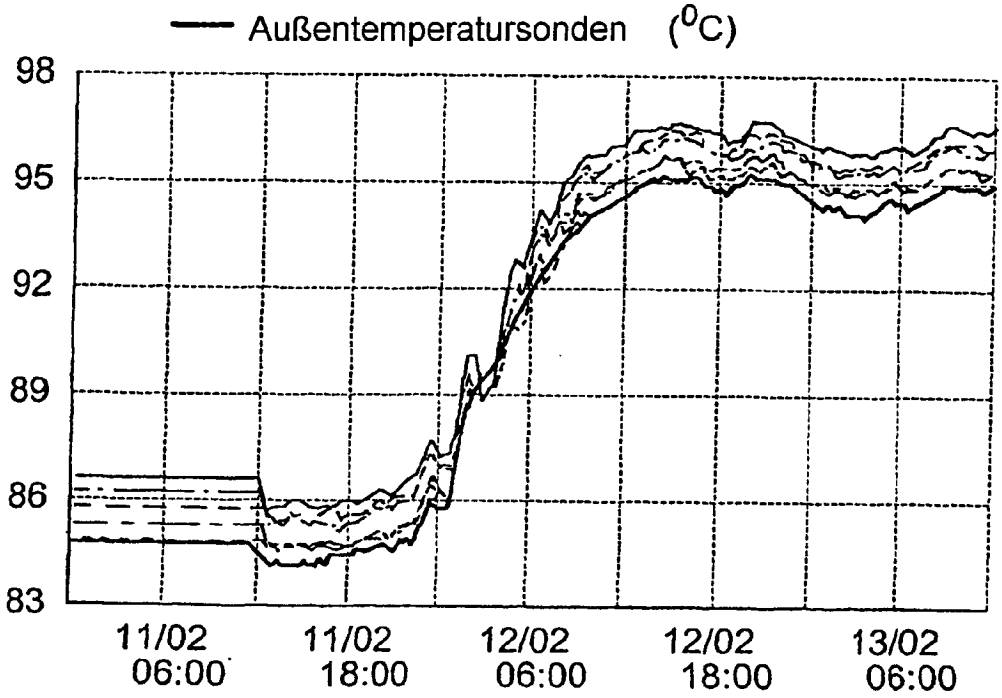

Fig. 6B WT2.5d24

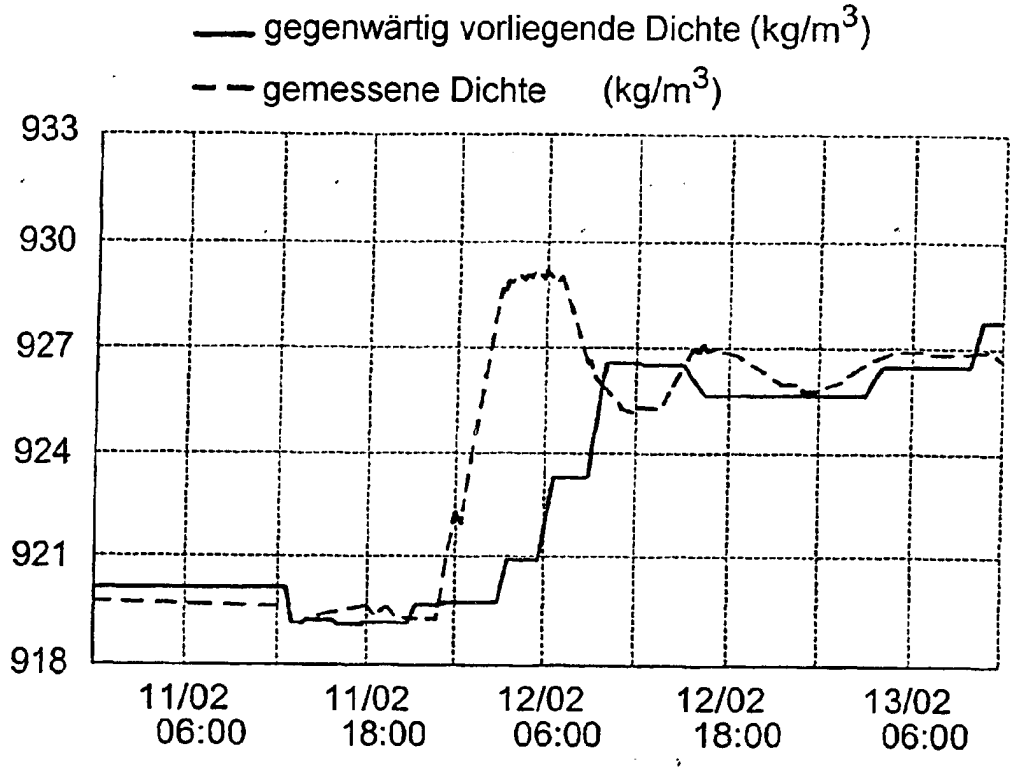

Fig.6C Dichte

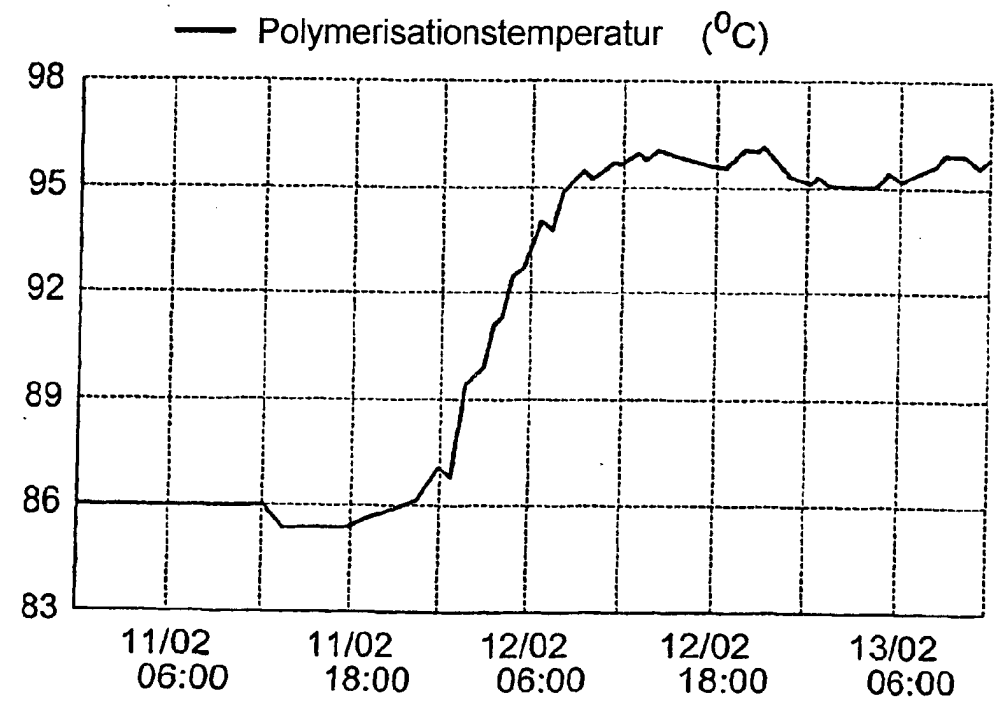

Fig.6D T poly