PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/19059**
B01J 8/24, C08F 10/00	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06125

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 1998 (26.09.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 44 710.4 10. Oktober 1997 (10.10.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HAENDELER, Friedrich [DE/US]; 1294 Hogogans Aley, Mt. Pleasant, SC 29464 (US). HEROLD, Heiko [DE/DE]; Feuerdornweg 3, D–41470 Neuss (DE). MLECZKO, Leslaw [PL/DE]; Hustadtring 63, D–44801 Bochum (DE). RIEHLE, Claus [DE/DE]; Odinsweg 4, D–51519 Odenthal (DE). MERSMANN, Franz–Josef [DE/DE]; Am Katterbach 14A, D–51427 Bergisch Gladbach (DE). SCHNEIDER, Jürgen [DE/DE]; Cleverstrasse 29, D–50668 Köln (DE). DAUBEN, Michael [DE/DE]; Derikumer Weg 35, D–41468 Neuss (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: GAS PHASE POLYMERISATION IN A BELL–SHAPED REACTOR

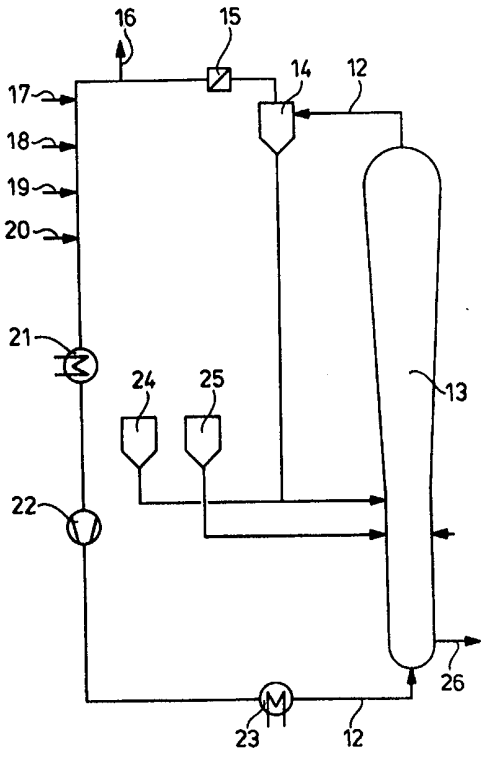
(54) Bezeichnung: GASPHASENPOLYMERISATION IN EINEM KELCHREAKTOR

(57) Abstract

A fluidised bed reactor (13), in particular for producing rubber in the gaseous phase, has a wall shaped in its lower part as a cylinder (2) which then flares continuously outwards, forming a cone (3), the cone (3) angle with respect to the centre line being equal to 2 to 10° and the fluidised bed being higher than the cylindrical part.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor (13) zur Herstellung von insbesondere Kautschuk in der Gasphase, dessen Wandung im unteren Teil als ein Zylinder (2) und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus (3) geformt ist, wobei der Winkel des Konus (3) bezogen auf die Mittelachse 2 bis 10° beträgt und das Wirbelbett höher als der zylindrische Teil ist.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Gasphasenpolymerisation in einem Kelchreaktor

Die Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor zur Herstellung von insbesondere Kautschuk in der Gasphase, dessen Wandung im unteren Teil als ein Zylinder und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist, wobei der Winkel des Konus bezogen auf die Mittelachse 2-10° beträgt und das Wirbelbett höher als der zylindrische Teil ist.

Die Polymerisation von Polyolefinen in der Gasphase ist ein seit langem bekanntes Verfahren, das bereits 1968 zum ersten Mal großtechnisch realisiert wurde (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1980, Bd. 19, S. 186 ff).

Die eigentliche Polymerisationsreaktion findet bei diesem Verfahren in einem Wirbelbettreaktor statt, der aus einer Reaktions- und einer darüberliegenden Beruhigungszone, in der die Feststoffpartikel weitgehend von der Gasphase getrennt werden, besteht. Die Monomeren, der Katalysator und mögliche Zusatzstoffe wie z.B. Additive oder Füllstoffe werden in die Reaktionszone eingeleitet. Zur Aufrechterhaltung eines Wirbelbetts wird dem Reaktor, von unten, ein Kreisgasstrom zugeführt. Dieser Kreisgasstrom, der im wesentlichen aus den nicht umgesetzten Monomeren besteht, wird am Kopf des Reaktors wieder abgezogen, von Restpartikeln befreit, gekühlt und in den Reaktor zurückgeführt. Das entstehende Polymerisat wird aus der Reaktionszone kontinuierlich oder semi-kontinuierlich abgezogen und weiterbehandelt.

Bei der Gestaltung von Apparaten, die für das Gasphasenpolymerisationsverfahren eingesetzt werden sollen, muß vor allem klebrigen Reaktionsprodukten besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um Verklebungen oder Anbackungen an der Reaktorwandung bzw. an sonstigen Teilen des Reaktors (Reaktorfouling) sowie Produktagglomerationen zu vermeiden

Dies gilt insbesondere für den Wirbelbettreaktor. Dementsprechend befassen sich viele Veröffentlichungen mit dessen Gestaltung.

Aus der US-PS 4 003 712 z.B. ist ein vertikaler Wirbelbettreaktor bekannt, der einen zylindrischen unteren Teil aufweist, an den sich ein kurzer konischer Abschnitt und wieder ein Zylinder mit einem größeren Querschnitt als der untere Teil anschließt. In dem unteren Teil findet die eigentliche Polymerisationsreaktion statt, während in dem oberen Teil, der Beruhigungszone, die Polymerpartikel von dem Gasstrom getrennt werden.

Auf dieser Reaktorgeometrie basiert noch eine Vielzahl von weiteren Veröffentlichungen. Beispielhaft seien hier nur die WO 96/04322, die EP-A-0 301 872, das EP-B-0 475 603 und die EP-A-0 728 771 genannt. Der oben genannte Reaktor hat den Nachteil, daß im Übergangsbereich zwischen dem unteren und dem oberen Teil Polymerpartikel anbacken und somit den Reaktorquerschnitt kontinuierlich verengen, bis der Reaktor abgeschaltet und gereinigt werden muß.Allen Verfahren ist gemein, daß sich das Wirbelbett immer im zylindrischen Teil des Reaktors befindet und daß scharfe Kanten zwischen zylindrischem Teil und konischem Reaktorabschnitt auftreten. Aus EP-A-0 765 886 ist ein Apparat zur Entgasung von Olefinpolymeren bekannt, dessen Wandungen in einem Winkel von 0,5-15° gemessen zur Mittelachse verlaufen.

Um das sogenannte Reaktorfouling zu vermeiden, wird in der US-PS-5 428 118 vorgeschlagen, die Wände der Beruhigungszone mit einem tangentialen Luftstrom zu überstreichen, so daß Ablagerungen vermieden oder abgelagerte Partikel wieder aufgewirbelt werden. Auch mit dieser Lehre kann die Standzeit des Wirbelbettreaktors bei Kautschuken nur unwesentlich verlängert werden.

In der Veröffentlichung „New Reactor in Jet Spouted Bed Regime For Catalytic Polymerization“ Chem. Eng. Sci. Vol. 49, Page 4579-4588, ist ferner ein Strahlschichtreaktor zur Gasphasenpolymerisation beschrieben, der sich unmittelbar über

dem Gaseintritt konisch mit einem Winkel von 10 bis ca. 23° erweitert. Dieser Reaktor soll sich zur Handhabung klebriger Polymerpartikel eignen, wobei die Autoren nicht von einem Wirbelschicht- sondern von einem Strahlschicht-Verfahren mit Pfropfenströmung ausgehen. Dieses Verfahren ist großtechnisch nicht erprobt.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe einen Wirbelbettreaktor zur Verfügung zu stellen, der die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Wirbelbettreaktor zur Herstellung von insbesondere Kautschuken in der Gasphase gelöst, der einen kreisrunden Querschnitt aufweist und dessen Wandung im unteren Teil als Zylinder und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist, ähnlich wie ein Kelch.

Das Wirbelbett in dem erfindungsgemäßen Reaktor dehnt sich mindestens über die gesamte Länge des zylindrischen Teils aus. Besonders bevorzugt erstreckt sich das Wirbelbett auch noch in den Konus, wobei die Gesamthöhe des Wirbelbetts bevorzugt 150 %, besonders bevorzugt 130 % der Länge des zylindrischen Teils nicht überschreiten sollte.

Das Volumen des zylindrischen Teils bestimmt sich nach der mittleren Verweilzeit der Polymerpartikel in dem Wirbelbett, wobei die Höhe des zylindrischen Teils so bemessen wird, daß eine aufsteigende, sich ständig vergrößernde Blase maximal 80 % des Querschnitts des zylindrischen Teils ausfüllt. Aus dem Volumen und der Höhe des zylindrischen Teils errechnet sich dessen Durchmesser.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit in dem zylindrischen Teil muß mindestens der Lockerungsgeschwindigkeit der Polymerpartikel entsprechen. Vorzugsweise beträgt die Gasleerrohrgeschwindigkeit jedoch mindestens das 3-fache, besonders bevorzugt das 5 bis 7fache der Lockerungsgeschwindigkeit. Vorzugsweise sollte die Gasleer-

rohrgeschwindigkeit 0,3-2 m/s, besonders bevorzugt 0,4-1 m/s, ganz besonders bevorzugt 0,5-0,8 m/s betragen.

Vorzugsweise beträgt der Winkel des Konus, bezogen auf die Mittelachse, 2 bis 10°, besonders bevorzugt 3 bis 6° und ganz besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5°.

Die Länge des Konus wird so bemessen, daß der Reaktorquerschnitt am Ende des Konus so groß und damit die Gasleerrohrgeschwindigkeit so gering ist, daß 10 bis 1500 µm, vorzugsweise 50 bis 300 µm, besonders bevorzugt 50 bis 150 µm große Katalysator- oder Polymerpartikel nicht mehr aus dem Reaktor ausgetragen werden. Durch diese Maßnahme wird ein Feststoffaustrag aus dem erfindungsgemäßen Reaktor vermindert und die Verklebung der nachgeschalteten Apparate reduziert.

Das Verhältnis von Durchmesser des Zylinders zur Reaktorhöhe beträgt vorzugsweise 1:8-15, besonders bevorzugt 1:11-12.

Das Höhenverhältnis von dem Zylinder zu dem Konus beträgt vorzugsweise 1:1,5-4, besonders bevorzugt 1:2-2,5.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das Höhenverhältnis von dem Zylinder zu dem Konus 1:80-100, so daß nahezu der gesamte Mantel des Reaktors als sich kontinuierlich öffnender Konus geformt ist.

Vorzugsweise wird der Reaktor am Kopf von einer Halbkugel abgeschlossen. Die Halbkugel kann Einbauten aufweisen. Vorzugsweise wird die Kugel mit einem tangentialen Luftstrom beaufschlagt, so daß die Halbkugel als in den Reaktor eingebauter Zyklon funktioniert. Der Boden des Reaktors kann eine beliebige Form aufweisen, wobei die Form einer Halbkugel bevorzugt wird.

Das zu polymerisierende Gasgemisch wird vorzugsweise am unteren Ende in den Reaktor durch ein gelochten Gasverteiler eingeleitet. Der Gasverteiler muß so ausge-

legt sein, daß in der Wirbelschicht eine gute Feststoffvermischung herrscht und die Wände des zylindrischen Teils kontinuierlich von Gas überströmt werden, um dort Ablagerungen von Polymerpartikeln zu vermeiden. Bevorzugt wird ein Lochboden verwendet.

Auch die Wände des Konus können, falls erforderlich mit einem tangentialen Gasstrom beaufschlagt werden, damit sich keine Polymerablagerungen bilden.

Der Reaktor wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20-160°C und einem Druck von 1-20 bar absolut betrieben. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Temperatur auch so gewählt werden, daß sie unterhalb des Taupunkts zumindest eines Bestandteiles des Kreisgases liegt.

Der Reaktor wird vorzugsweise aus rostfreiem oder schwarzem Stahl gefertigt.

Der erfindungsgemäße Wirbelbettreaktor eignet sich zur Herstellung von Polymeren jeglicher Art, besonders bevorzugt zur Herstellung von Kautschuken jeglicher Art in der Gasphase.

Polymere im Sinne der Erfindung sind z.B. Poly-α-Olefine, Polyisopren, Polystyrol, SBR, IIR, Polyisobuten, Polychloropren, Silikone und Copolymere aus Ethylen und einem oder mehrerer der folgenden Verbindungen: Acrylnitril, Malonsäureester, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäurester, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester, α-Olefine, Diene und Triene.

Kautschuke im Sinne der Erfindung sind unvernetzte, aber vernetzbare Polymere, die durch die Vernetzung in den gummielastischen Zustand überführt werden können.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Wirbelschichtreaktor jedoch zur Herstellung von EPM, EPDM, SBR, NBR, Polyisopren und BR in der Gasphase eingesetzt.

Die Polymerisate können die üblichen Additive enthalten. Im erfindungsgemäßen Verfahren könnendie Polymerisate auch in Gegenwart von inerten Füllstoffen hergestellt werden. Bevorzugte Füllstoffe sind Ruß, Silica, Ton, Talkum und/oder gemahlenes Polyolefin.

Die in der Gasphase hergestellten Kautschuke eignen sich zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art. Vorzugsweise werden die Kautschuke jedoch zur Herstellung von Autoreifen verwendet.

Ebenfalls bevorzugt werden die in dem erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor hergestellten Kautschuke in Mischung mit anderen Kunststoffen zu deren Modifikation verwendet.

Es muß als völlig überraschend und für den Fachmann unerwartet angesehen werden, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Reaktor die Standzeiten im Vergleich zu Reaktoren des Standes der Technik um den Faktor 10 erhöhen lassen. Dadurch, daß das Wirbelbett bis in den Konus hineinragt, wird der Übergang zwischen dem Konus und dem zylindrischen Teil des Reaktors ständig von Partikeln umspült, so daß sich insbesondere an dieser sensiblen Stelle keine Ablagerungen bilden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren 1 und 2 beispielhaft erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Prinzipskizze des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors

Fig. 2 zeigt die Einbindung des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors in das Polymerisationsverfahren.

In Figur 1 ist der erfindungsgemäße Reaktor dargestellt. Der Mantel 1 des vertikalen Reaktors besteht aus einem Zylinder 2 und einem sich kontinuierlich öffnenden Konus 3. Der Durchmesser des Zylinders beträgt 0,9 m und die Höhe 3,1 m. Der Konus 3 sitzt auf dem Zylinder 2 hat eine Höhe von 6,5 m. Dementsprechend ist das

Verhältnis vom Durchmesser des Zylinders 2 zur Reaktorhöhe 10,6. Das Höhenverhältnis von dem Zylinders zu dem Konus beträgt 1:2,1. Auf den Konus aufgesetzt ist eine Halbkugel 4, die den Reaktor am Kopf abschließt. Den Boden des Reaktors bildet ebenfalls eine Halbkugel 5.

Ferner verfügt der Reaktor über einen Gasverteilungsboden (nicht dargestellt).

Der Reaktor weist am Boden 5 einen Flansch 6 als Gaseinlaß und in der Halbkugel 4 einen Flansch 7 als Gasauslaß auf. Durch die Flansche 8-10 werden Füllstoffe und ein oder mehrere Katalysatoren in geträgerter oder ungeträgerter Form und weitere Zusatzstoffe ebenfalls in geträgerter oder ungeträgerter Form in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor gefahren. Das polymerisierte Produkt wird über den Flansch 11 ausgeschleust.

In Figur 2 ist die Einbindung des erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktors in das Polymerisationsverfahren dargestellt. Ein Kreisgasgemisch 12 bestehend aus 1,3 Butadien, gegebenenfalls Additiven und Stickstoff als Inertgas wird von unten in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor 13 eingeleitet, in dem das 1,3 Butadien zu Polybutadien polymerisiert. Die Polymerisation findet bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 4 bar statt.

Das an 1,3 Butadien abgereicherte Kreisgasgemisch 12 verläßt den Wirbelbettreaktor über Kopf und wird in einem Filter 14 von Partikeln, die aus dem Reaktor mitgerissen wurden, befreit. Über den Auslaß 15 kann ein Teil des Kreisgasgemisches 12 als Abluft abgelassen werden, bevor dem Kreisgasgemisch über die Einläße 16-19 Monomeres, Regler, Stickstoff und weitere Zusätze zugegeben werden. Das Kreisgasgemisch wird dann mittels eines Wärmetauschers 20 gekühlt, mit dem Verdichter 21 auf Prozeßdruck verdichtet und noch einmal mit dem Wärmetauscher 22 abgekühlt, bevor es wieder in den erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor geleitet wird.

Aus den Vorratsbehältern 23 und 24 werden Füllstoffe bzw. der oder die Katalysator/en in den Wirbelbettreaktor dosiert. Das fertige Produkt wird über den Auslaß 25 abgezogen.

Beispiele

Die folgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung.

Vorbemerkung:

Die unterschiedlichen Reaktoren wurden gemäß Fig. 2 in das Polymerisationsverfahren eingebunden. Als Gasverteiler wurde ein Lochboden analog EP-A-260 154 eingesetzt.

Für die EPM-Versuche wurde als Katalysator ein auf Silica geträgertes Ziegler-System auf Basis Vanadium ($VOCl_3$) mit Triethylaluminium als Co-Katalysator verwendet. Die durchschnittliche Korngröße des Trägers betrug 150-200 µm, als Reaktivator wurde Chloroform verwendet.

Für die BR-Versuche wurde als Katalysator der in EP-B-647 657 beschriebene Katalysator auf Neodym-Basis mit Diisobutylaluminiumhydrid verwendet. Die durchschnittliche Korngröße des Trägers betrug 150-200 µm.

Nach dem Schließen des Reaktors wurde die Anlage durch mehrmaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert. Dann wurde ein inertes Startbett eingeschleust und Co-Katalysator zudosiert, bis der Sauerstoff- und Wassergehalt in der Anlage unter 3 ppm fiel.

Versuch 1

Ein herkömmlicher Reaktor gemäß EP-A-301 872 wurde eingesetzt. An den Gasverteiler schloß sich ein vertikaler Zylinder mit Durchmesser 169 mm und Länge 1 m an, an den sich wiederum eine herkömmliche Verlangsamungszone mit Höhe 43 cm und einem Öffnungswinkel von 12° anschloß. Die Wirbelbetthöhe wurde konstant auf 60 cm oberhalb des Gasverteilers durch kontinuierliche Produktentnahme ge-

regelt, die Leerrohrgeschwindigkeit im Zylinder wurde auf 0,6 m/s eingeregelt. Mit Hilfe des beschriebenen V-Katalysators wurde eine Produktionsrate von 2 kg Produkt (EPM) pro Stunde eingestellt, Abweichungen wurden durch Erhöhung oder Verminderung der Katalysatordosierung ausgeglichen. Die Reaktionstemperatur betrug 70°C. Die Zusammensetzung des Produktes wurde durch die Monomerzusammensetzung in der Gasphase eingestellt auf 70:30 Ethylen zu Propylen-Verhältnis, die Partialdrucke waren 7 bara Ethylen, 3 bara Propylen, 3 bara Stickstoff. Der Reaktor wurde nach 10 h abgeschaltet, es fanden sich fell-artige Ablagerungen an den Wänden und am Übergang von Zylinder zu Verlangsamungszone.

Versuch 2

Es wurde analog zu Versuch 1 gearbeitet. Allerdings wurde diesmal ein Katalysator gemäß EP-B-647 657 auf Basis Nd verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug wiederum 70°C, als Monomer wurde 1,3-Butadien gasförmig dosiert, der Partialdruck an Monomer betrug 4 bara, der Partialdruck an Stickstoff betrug 3 bara. Wiederum wurde eine Produktionsrate von 2 kg BR/k durch die Katalysatormenge eingestellt.

Der Reaktor wurde nach 5 h abgeschaltet, es fanden sich dicke fell-artige Ablagerungen an den Wänden, insbesondere am Übergang Zylinder-Verlangsammungszone.

Versuch 3

Ein erfindungsgemäßer Reaktor wurde eingesetzt. An den Gasverteiler schloß sich ein vertikaler Zylinder mit einem Durchmesser von 219,5 mm und Länge 40 cm an, an den sich eine kelchartige Verlangsammungszone mit Anfangsdurchmesser 217,5 mm und einem Erweiterungswinkel von 4° und einer Höhe von 1,14 m anschloß. Der Reaktor wurde oben und unten durch eine Halbkugel abgeschlossen. Die Wirbelbetthöhe wurde konstant auf 60 cm oberhalb des Gasverteilers durch

kontinuierliche Produktentnahme geregelt. Die Leerrohrgeschwindigkeit im zylindrischen Teil wurde auf 0,6 m/s eingeregelt. Mit Hilfe des beschriebenen V-Katalysators wurde eine Produktionsrate von 2 kg Produkt (EPM) pro Stunde eingestellt, Abweichungen wurden durch Erhöhung oder Erniedrigung der zudosierten Katalysatormenge ausgeglichen. Die Reaktionstemperatur betrug 70°C. Die Zusammensetzung des Produkte wurde durch die Monomerzusammensetzung in der Gasphase eingestellt auf 70:30 Ethylen zu Propylenverhältnis, die Partialdrücke waren analog Beispiel 1. Der Reaktor wurde nach 10 h abgestellt, es fanden sich keine Beläge an den Wänden oder am Übergang Zylinder zu Verlangsammungszone.

Versuch 4

Es wurde analog zu Versuch 3 gearbeitet. Allerdings wurde diesmal ein Katalysator auf Basis Nd gemäß EP-B-647 657 verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug wiederum 70°C, als Monomer wurde diesmal 1,3-Butadien gasförmig dosiert, die Partialdrucke an Monomer und Stickstoff waren analog Beispiel 2. Wiederum wurde eine Produktionsrate von 2 kg BR/Stunde durch die zugegebene Katalysatormenge eingestellt.

Der Reaktor wurde nach 5 h abgestellt, es fanden sich keine Beläge oder Ablagerungen an den Wänden oder am Übergang Zylinder-Verlangsammungszone.

Patentansprüche

1. Wirbelbettreaktor mit einem kreisrunden Querschnitt zur Herstellung von klebrigen Polymerisaten in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandung (1) des Wirbelbettreaktors im unteren Teil als Zylinder (2) und daran anschließend als sich kontinuierlich öffnender Konus (3) geformt ist, und wobei der Winkel des Konus (3), bezogen auf die Mittelachse, 2 bis 10°, vorzugsweise 3 bis 6° und ganz besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5° beträgt.

2. Wirbelbettreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Höhenverhältnis von Zylinder (2) zu Konus (3) 1:1,5 - 4, bevorzugt 1:1,8 - 2,4 beträgt.

3. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Durchmesser des Zylinders zu Gesamthöhe des Reaktors 1:8 - 15, vorzugsweise 1:10 - 12 beträgt.

4. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopf (5) als Halbkugel geformt ist.

5. Wirbelbettreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor mit einem Lochboden als Anströmboden versehen ist.

6. Verfahren zur Durchführung von Gasphasenpolymerisationsreaktionen in einem Wirbelbettreaktor, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktor gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Konus (3) so eingestellt wird, daß die Gasgeschwindigkeit am oberen Ende des Konus geringer als die Sinkgeschwindigkeit der wachsenden Katalysatorpartikel ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett höher als der Zylinder (2) ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Durchmesser zur Höhe des Zylinders (2) so eingestellt wird, daß der Durchmesser größer als 70 % des maximalen Blasendurchmessers im Bett ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasleerrohrgeschwindigkeit in dem zylindrischen Teil 0,3 bis 2 m/s, vorzugsweise 0,4 bis 1 m/s beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines inerten Füllstoffes polymerisiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der inerte Füllstoff Ruß, Silica, Ton, Talkum und/oder gemahlenes Polyolefin ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen unterhalb des Taupunktes eines der eingesetzten Kreisgasbestandteilen polymerisiert wird.

Fig.1

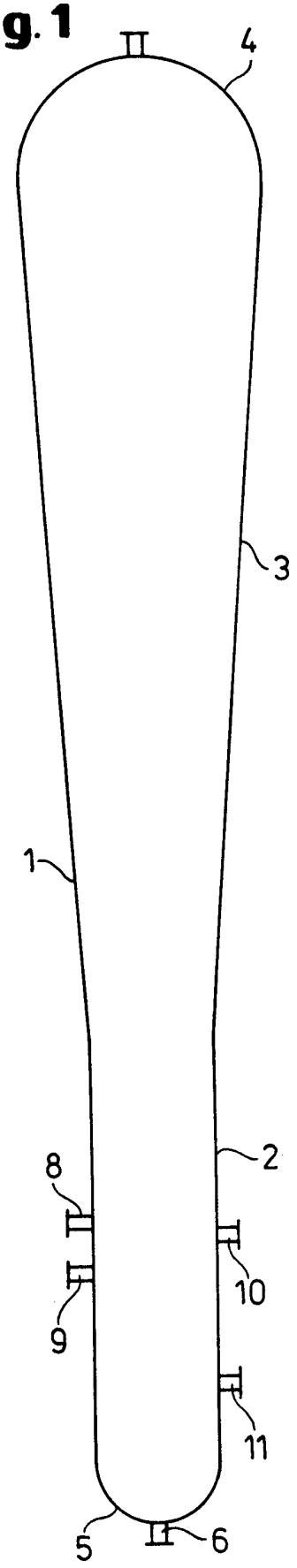
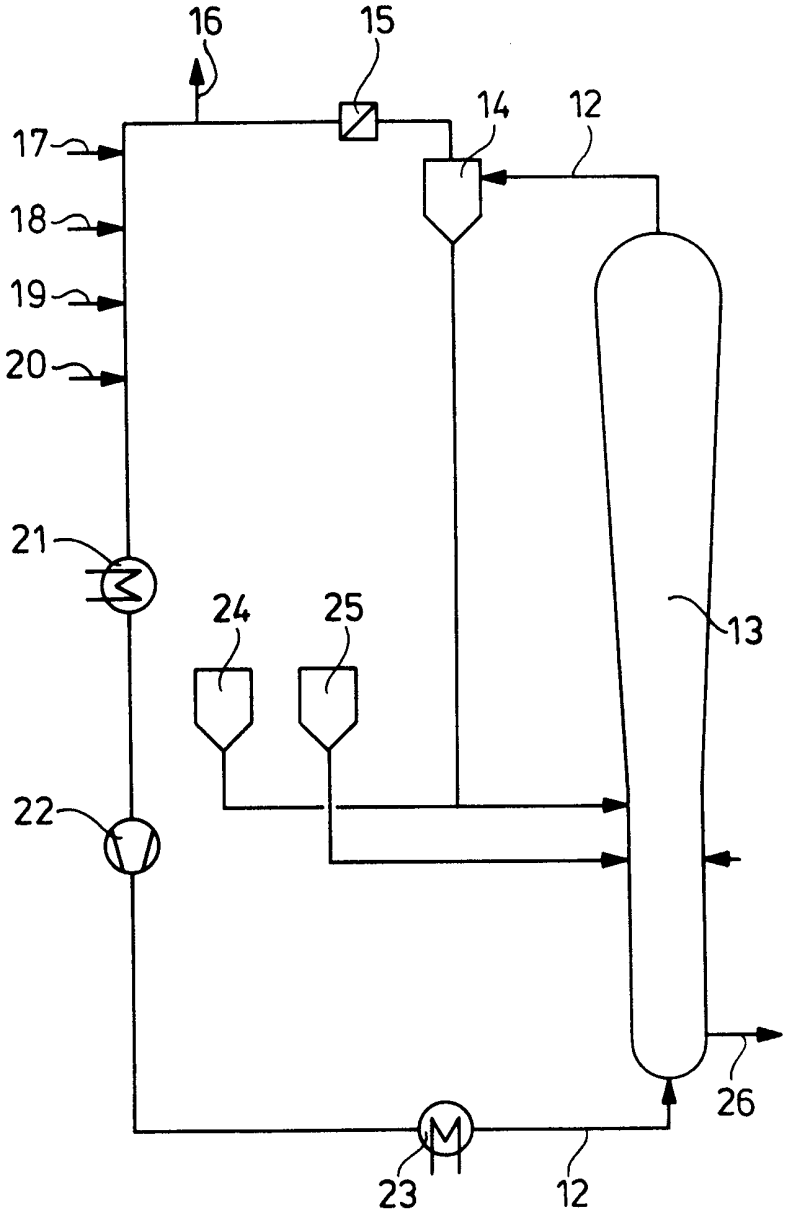


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/06125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J8/24 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 059 080 A (CHISSO CORP) 1 September 1982 see page 4, paragraph 2 - page 5, paragraph 2 see page 9, paragraph 4 - page 10, paragraph 1 see page 13, paragraph 2 - page 14, paragraph 1 see figures 1,3 ---	1,4-6,8 11,12
X A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 257 (C-140), 16 December 1982 & JP 57 149305 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 14 September 1982 see abstract --- -/--	1,5,6,8 4

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 February 1999	19/02/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Vlassis, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06125

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 855 411 A (BP CHEMICALS SNC ;BP CHEM INT LTD (GB)) 29 July 1998 see column 2, line 53 - column 5, line 30 see figure 2	1,4-6,8, 10
Y	US 4 994 534 A (RHEE S J, BAKER E C, EDWARDS D N, LEE K H, MOORHOUSE J H ET AL) 19 February 1991	11,12
A	see claims 1,2; figure 1	8
A	US 5 461 123 A (SONG G, LEE K H, PAINTER R B) 24 October 1995 see column 3, line 45 - line 49	11,12
A	US 5 416 175 A (SONG G, HUSSEIN F D, LEE K H, HINCKLEY H B) 16 May 1995 see column 3, line 17 - column 5, line 45 see claims 1,5-8	11,12
A	US 4 469 855 A (COOPER RICHARD R) 4 September 1984 see column 3, line 59 - line 65	13

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/06125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0059080 A	01-09-1982	JP 1006209 B	02-02-1989
		JP 1537255 C	21-12-1989
		JP 57155204 A	25-09-1982
		CS 248023 B	15-01-1987
EP 0855411 A	29-07-1998	FR 2758823 A	31-07-1998
		AU 5214698 A	30-07-1998
		BG 102208 A	31-08-1998
		CA 2227703 A	24-07-1998
		CN 1192443 A	09-09-1998
		CZ 9800180 A	12-08-1998
		JP 10279612 A	20-10-1998
		NO 980288 A	27-07-1998
		PL 324450 A	03-08-1998
US 4994534 A	19-02-1991	AU 620736 B	20-02-1992
		AU 6316190 A	11-04-1991
		CA 2026338 A	29-03-1991
		CN 1051737 A	29-05-1991
		EP 0422452 A	17-04-1991
		JP 1927993 C	12-05-1995
		JP 3217402 A	25-09-1991
		JP 6047606 B	22-06-1994
		KR 9506119 B	09-06-1995
		MX 22641 A,B	01-04-1993
		PT 95453 A	22-05-1991
		TR 24892 A	01-07-1992
		US 5304588 A	19-04-1994
US 5461123 A	24-10-1995	AT 170535 T	15-09-1998
		AU 686383 B	05-02-1998
		AU 2498195 A	25-01-1996
		BR 9503324 A	30-04-1996
		CA 2153916 A,C	15-01-1996
		DE 69504438 D	08-10-1998
		DE 69504438 T	14-01-1999
		EP 0692500 A	17-01-1996
		ES 2121299 T	16-11-1998
		JP 8169915 A	02-07-1996
US 5416175 A	16-05-1995	NONE	
US 4469855 A	04-09-1984	CA 1199450 A	14-01-1986
		EP 0095848 A	07-12-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

:nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06125

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J8/24 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	EP 0 059 080 A (CHISSO CORP) 1. September 1982 siehe Seite 4, Absatz 2 - Seite 5, Absatz 2 siehe Seite 9, Absatz 4 - Seite 10, Absatz 1 siehe Seite 13, Absatz 2 - Seite 14, Absatz 1 siehe Abbildungen 1,3 ---	1,4-6,8 11,12
X A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 257 (C-140), 16. Dezember 1982 & JP 57 149305 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 14. September 1982 siehe Zusammenfassung --- -/--	1,5,6,8 4

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 1999	19/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Vlassis, M

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06125

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 855 411 A (BP CHEMICALS SNC ;BP CHEM INT LTD (GB)) 29. Juli 1998 siehe Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 5, Zeile 30 siehe Abbildung 2	1,4-6,8, 10
Y	US 4 994 534 A (RHEE S J, BAKER E C, EDWARDS D N, LEE K H, MOORHOUSE J H ET AL) 19. Februar 1991	11,12
A	siehe Ansprüche 1,2; Abbildung 1	8
A	US 5 461 123 A (SONG G, LEE K H, PAINTER R B) 24. Oktober 1995 siehe Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 49	11,12
A	US 5 416 175 A (SONG G, HUSSEIN F D, LEE K H, HINCKLEY H B) 16. Mai 1995 siehe Spalte 3, Zeile 17 - Spalte 5, Zeile 45 siehe Ansprüche 1,5-8	11,12
A	US 4 469 855 A (COOPER RICHARD R) 4. September 1984 siehe Spalte 3, Zeile 59 - Zeile 65	13

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

I. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/06125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0059080 A	01-09-1982	JP 1006209 B	02-02-1989
		JP 1537255 C	21-12-1989
		JP 57155204 A	25-09-1982
		CS 248023 B	15-01-1987
EP 0855411 A	29-07-1998	FR 2758823 A	31-07-1998
		AU 5214698 A	30-07-1998
		BG 102208 A	31-08-1998
		CA 2227703 A	24-07-1998
		CN 1192443 A	09-09-1998
		CZ 9800180 A	12-08-1998
		JP 10279612 A	20-10-1998
		NO 980288 A	27-07-1998
		PL 324450 A	03-08-1998
US 4994534 A	19-02-1991	AU 620736 B	20-02-1992
		AU 6316190 A	11-04-1991
		CA 2026338 A	29-03-1991
		CN 1051737 A	29-05-1991
		EP 0422452 A	17-04-1991
		JP 1927993 C	12-05-1995
		JP 3217402 A	25-09-1991
		JP 6047606 B	22-06-1994
		KR 9506119 B	09-06-1995
		MX 22641 A,B	01-04-1993
		PT 95453 A	22-05-1991
		TR 24892 A	01-07-1992
		US 5304588 A	19-04-1994
US 5461123 A	24-10-1995	AT 170535 T	15-09-1998
		AU 686383 B	05-02-1998
		AU 2498195 A	25-01-1996
		BR 9503324 A	30-04-1996
		CA 2153916 A,C	15-01-1996
		DE 69504438 D	08-10-1998
		DE 69504438 T	14-01-1999
		EP 0692500 A	17-01-1996
		ES 2121299 T	16-11-1998
		JP 8169915 A	02-07-1996
US 5416175 A	16-05-1995	KEINE	
US 4469855 A	04-09-1984	CA 1199450 A	14-01-1986
		EP 0095848 A	07-12-1983