DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **261 793 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 08 F 10/04**
C 08 F 4/00
C 08 F 2/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 F / 304 062 8	(22)	22.06.87	(44)	09.11.88
(31)	877,501	(32)	23.06.86	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Hussein, Fathi D., JO; Gaines, David M., US; Liu, Han T., TW; Miller, Douglas J., US
(73) Union Carbide CORP., Danbury, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß

(55) verbessertes Verfahren, höhere Katalysatoraktivität, höhere Ausbeuten an stereospezifischen Olefinpolymeren
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß. In dem verbesserten Verfahren zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß in einem Fließbett unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das aus (a) einem festen titanhaltigen Prokatalysator, (b) einer aluminiumorganischen Verbindung als Aktivator und (c) einem Mittel zur Steuerung der Selektivität besteht, wird erfindungsgemäß Dialkylaluminiumhalogenid während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben und die Polymerisation bei einer Temperatur von 0,1 bis 5,0 °C oberhalb des Taupunktes des Kreislaufgases im Reaktor geführt.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß in einem Fließbett unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das aus (a) einem festen, titanhaltigen Prokatalysator, (b) einer aluminiumorganischen Verbindung als Aktivator und (c) einem Mittel zur Steuerung der Selektivität besteht, **dadurch gekennzeichnet,** daß Dialkylaluminiumhalogenid während der Polymerisation kontinuierlich zugegeben und die Polymerisation bei einer Temperatur von 0,1 bis 5,0 °C oberhalb des Taupunktes des Kreislaufgases im Reaktor durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der feste, titanhaltige Prokatalysator dadurch erhalten wurde, daß eine Magnesiumverbindung der Formel MgR_1R_2, worin R_1 eine Alkoxid- oder Aryloxidgruppe und R_2 eine Alkoxid- oder Aryloxidgruppe oder Halogen bedeutet, mit einem Halogenid des vierwertigen Titans in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs und eines Elektronendonors in flüssiger Phase halogeniert wird und anschließend dieses halogenierte Produkt mit einem Halogenid des vierwertigen Titans in Kontakt gebracht wird und es danach gewaschen wird, um nicht umgesetzte Titanverbindungen zu entfernen und das feste Produkt zu gewinnen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß der feste, titanhaltige Prokatalysator ein fester Katalysator aus $MgCl_2$ mit darauf niedergeschlagenem $TiCl_4$ und einem Elektronendonor ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Elektronendonor Benzoesäure-ethylester ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Dialkylaluminiumhalogenid R_2AlX ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X Halogen bedeutet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß R_2AlX Diethylaluminiumchlorid ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß die als Aktivator verwendete aluminiumorganische Verbindung eine Trialkylaluminiumverbindung der Formel R_3Al ist, in der R 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß R_3Al Triethylaluminium ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Mittel zur Steuerung der Selektivität p-Ethoxybenzoesäure-ethylester ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Mittel zur Steuerung der Selektivität p-Anissäure-ethylester ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Verhältnis von Aktivator zu Titan 40:1 bis 100:1 beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Verhältnis von Dialkylaluminiumhalogenid zu Titan 5:1 bis 25:1 beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß in einem Fließbett unter Verwendung eines Katalysatorsystems, das aus (a) einem festen, titanhaltigen Prokatalysator, (b) einer aluminiumorganischen Verbindung als Aktivator und (c) einem Mittel zur Steuerung der Selektivität besteht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die US-PS 4.414.132 von Goodall et al. lehrt die Verwendung hochaktiver, stereospezifischer Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen.
Es ist aus der US-PS 4.065.609 von Willmore bekannt, daß die Polymerisation von Olefinen in der Gasphase, die in einem bewegten Bett bei einer Temperatur von 0,1 °C bis 5 °C oberhalb des Taupunktes der Reaktionspartner durchgeführt wird, die Stereospezifität und die Ausbeute an Olefin erhöht.
Aus der EP-PS Nr. 0141461 ist es ebenfalls bekannt, daß die Leistungsfähigkeit des Katalysators von Goodall dadurch erhöht werden kann, daß der Katalysator mit Dialkylaluminiumchlorid vorbehandelt wird. Der auf diese Weise vorbehandelte Katalysator ist jedoch so hochaktiv, daß besondere Behandlungstechniken notwendig sind, um ihn in den Polymerisationsreaktor einzuführen. Zusätzlich dazu wird in dieser Beschreibung festgestellt, daß, wenn der Katalysator vor der Eingabe in den Polymerisationsreaktor nicht mit Dialkylaluminiumchlorid vorbehandelt worden ist, keine erhöhte Ausbeute erzielt wird.
Unabhängig davon durchgeführte Versuche haben bestätigt, daß nur eine geringe oder gar keine Verbesserung erzielt wird, wenn Dialkylaluminiumchlorid zum Katalysator von Goodall im Polymerisationsreaktor unter den üblichen Polymerisationsbedingungen zugegeben wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Polymerisation von alpha-Monoolefinen in einem kontinuierlichen Gasphasenprozeß, mit dem in hohem Maße stereospezifische Olefinpolymere in höherer Ausbeute gewonnen werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dialkylaluminiumchlorid zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit anzuwenden und in der richtigen Weise einzusetzen.
Überraschenderweise wurde festgestellt, daß eine unerwartete Erhöhung der Aktivität des Katalysators erzielt werden kann, wenn das Dialkylaluminiumchlorid dem Reaktor nahe der Temperatur des Taupunktes der Reaktionspartner zugesetzt wird. Diese Erhöhung der Aktivität liegt deutlich oberhalb derjenigen, die man erwarten kann, wenn man ausschließlich nahe dem Taupunkt arbeitet.
Erfindungsgemäß können in hohem Maße stereospezifische Olefinpolymere mit erhöhter Ausbeute in einem kontinuierlichen Gasphasen-Polymerisationsverfahren in einem Fließbettreaktor aus alpha-Monoolefinen dadurch erhalten werden, daß ein Katalysatorsystem, bestehend aus
(a) einem festen, titanhaltigen Prokatalysator,
(b) einer aluminiumorganischen Verbindung als Aktivator und
(c) einem die Selektivität steuernden Reagens
verwendet wird, Dialkylaluminiumhalogenid während der Polymerisation kontinuierlich in den Reaktor eingegeben wird und die Polymerisation bei einer Temperatur von 0,1 bis 5,0 °C oberhalb des Taupunktes des Monomergasgemisches im Reaktor durchgeführt wird.
Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Katalysatoren in einem kontinuierlichen Gasphasen-Fließbett-Verfahren zur Polymerisation von Olefinen zur Verfügung gestellt. Insbesondere wird die Leistungsfähigkeit des Katalysators dadurch erhöht, daß zusätzlich zu einem Prokatalysator, einer Aktivatorverbindung und einem Reagens zur Steuerung der Selektivität Dialkylaluminiumhalogenid in den Polymerisationsreaktor eingegeben wird und daß der Reaktor bei einer Temperatur wenig oberhalb des Taupunktes des Monomergasgemisches im Reaktor betrieben wird. Es kann erreicht werden, daß die Temperatur des Taupunktes und die Reaktionstemperatur nahe beieinander liegen, d.h. innerhalb eines Bereiches von 5 °C, indem die Temperatur des Taupunktes des Monomergemisches erhöht oder die Reaktionstemperatur erniedrigt wird.
Vorzugsweise wird dies dadurch erreicht, daß die Temperatur des Taupunktes auf einen Wert innerhalb eines Bereiches von 5 °C bis zur Polymerisationstemperatur erhöht wird. Die Polymerisation wird üblicherweise bei einer Temperatur zwischen 50 °C und 80 °C, vorzugsweise zwischen 60 °C und 70 °C und am meisten bevorzugt zwischen 60 °C und 65 °C durchgeführt.
Nach dem Stand der Technik sind eine Reihe von Methoden zur Erhöhung des Taupunktes bekannt. Diese schließen z.B. die folgenden ein:
(a) Erhöhung des Partialdrucks der Monomeren, d.h. des Partialdruckes von Propylen, und/oder
(b) Verdünnung des Reaktionsgemisches mit einem inerten Gas.
Wenn ein Gas zur Verdünnung verwendet wird, um den Taupunkt des Monomergasgemisches zu erhöhen, sollte es in einer Menge verwendet werden, die ausreichend ist, um den Taupunkt auf einen Wert von 0,01 bis 5 °C unterhalb der Reaktionstemperatur zu erhöhen. Die Menge an Gas zur Verdünnung hängt von der Art dieses Gases ab und kann im Bereich von 1 bis 30 und vorzugsweise von 3 bis 20 Mol-% des Reaktionsgemisches liegen.
Mit dem Begriff „Gas zur Verdünnung" wird ein Gas bezeichnet, das unter den Bedingungen im Polymerisationsreaktor nicht reagiert, d.h. daß es nicht zersetzt wird und/oder mit dem polymerisierbaren Monomeren und den Komponenten der Katalysatorkombination unter den Polymerisationsbedingungen, die im Reaktor angewendet werden, nicht reagiert. Beispiele für solche Gase, die zur Verdünnung geeignet sind, sind Propan, Isopentan und ähnliche. Bevorzugte Gase zur Verdünnung, die zur Erhöhung des Taupunktes verwendet werden, sind die relativ hochmolekularen inerten Gase wie Isopentan und Propan. Die Erhöhung der Konzentration von Inertgasen wie Stickstoff und Wasserstoff hat einen geringen Einfluß auf den Taupunkt des gesamten Gasgemisches.
Das bevorzugte Verfahren zur Erhöhung des Taupunktes des Monomergasgemisches besteht jedoch darin, die molare Konzentration des reaktiven Monomeren im Reaktor zu erhöhen und damit den Partialdruck des Gasgemisches zu steigern. Die Erhöhung des Partialdruckes hat den gewünschten Effekt, den Taupunkt des Monomergasgemisches zu erhöhen.
Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit alpha-Monoolefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen durchgeführt werden, obwohl Propylen und Butylen bevorzugt werden und Propylen besonders bevorzugt ist. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es ebenfalls möglich, alpha-Monoolefine zu copolymerisieren.
Typische Reaktor-Zusammensetzungen bestehen aus 65–87 % alpha-Monoolefin, 1–2 % Wasserstoff und die verbleibenden Prozente aus anderen Kreislaufgasen, z.B. Stickstoff, Propan und Isopentan.
Die Katalysatorkompositionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, werden in der US-PS 4.414.132 von Goodall et al. beschrieben; diese Beschreibung wird hierin durch Zitat aufgenommen. Diese Zusammensetzungen stellen einen festen, titanhaltigen Prokatalysator in Kombination mit einer aluminiumorganischen Aktivatorverbindung und einem die Selektivität steuernden Reagens dar.
Der feste, titanhaltige Prokatalysator wird dadurch erhalten, daß eine Magnesiumverbindung der Formel MgR_1R_2, worin R_1 eine Alkoxid- oder Aryloxidgruppe bedeutet und R_2 eine Alkoxid- oder Aryloxidgruppe oder Halogen ist, mit einem Halogenid des vierwertigen Titans in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs und eines Elektronendonators in flüssiger Phase halogeniert wird und daran anschließend dieses halogenierte Produkt mit einer vierwertigen Titanverbindung in Kontakt gebracht wird. Da elektronenabgebende Verbindungen sowohl bei der Herstellung des Prokatalysators als auch als die Selektivität steuernde Reagenzien verwendet werden und da verschiedene elektronenabgebende Verbindungen für beide Verwendungszwecke verwendet werden können, beziehen wir uns in Hinblick auf die elektronenabgebende Verbindung, die bei der Herstellung des Prokatalysators verwendet wird, auf den „Elektronendonor" und im anderen Falle auf das die Selektivität steuernde Reagens.

Beispiele für halogenhaltige Magnesiumverbindungen, die als Ausgangsstoffe für die Halogenierungsreaktion, die bei der Herstellung des Prokatalysators angewendet wird, verwendet werden können, sind Alkoxy- und Aryloxymagnesiumhalogenide, z. B. Isobutoxymagnesiumchlorid, Ethoxymagnesiumbromid, Phenoxymagnesiumiodid, Cumyloxymagnesiumbromid und Naphthenoxymagnesiumchlorid.
Bevorzugte Magnesiumverbindungen, die halogeniert werden sollen, werden unter den Magnesiumdialkoxiden und Magnesiumdiaryloxiden ausgewählt. In diesen Verbindungen haben die Alkoxidgruppen am besten zwischen 1 und 8 Kohlenstoffatome und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Kohlenstoffatome. Beispiele für diese bevorzugten Verbindungen sind Magnesiumdiisopropoxid, Magnesiumdiethoxyd, Magnesiumdibutoxid, Magnesiumdiphenoxid, Magnesiumdinaphthenoxid und Magnesiumethoxid-isobutoxid. Besonders bevorzugt wird Magnesiumdiethoxid.
Bei der Halogenierung mit einem Halogenid des vierwertigen Titans werden die Magnesiumverbindungen bevorzugt derart umgesetzt, daß Magnesiumhalogenide hergestellt werden, in denen das Atomverhältnis von Halogen zu Magnesium wenigstens 1:2 ist. Bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn die Halogenierung vollständiger abläuft, d. h. wenn Magnesiumhalogenide hergestellt werden, in denen das Atomverhältnis von Halogen zu Magnesium wenigstens 1,5:1 beträgt. Die am meisten bevorzugten Umsetzungen sind diejenigen, die zu vollständig halogenierten Reaktionsprodukten führen, d. h. zu Magnesiumdihalogeniden. Solche Halogenierungsreaktionen werden am besten dadurch ausgeführt, daß ein molares Verhältnis von Magnesiumverbindung zu Titanverbindung von 0,005:1 bis 2,0:1, vorzugsweise von 0,01:1 bis 1:1, angewendet wird. Diese Halogenierungsreaktionen werden zusätzlich in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs und eines Elektronendonors durchgeführt. Ein inerter Halogenkohlenwasserstoff als Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel kann außerdem anwesend sein. Wenn ein inertes Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel verwendet wird, soll dieses natürlich nicht als vollständiger Ersatz für den Halogenkohlenwasserstoff verwendet werden, da es wesentlich ist, daß die Halogenierungsreaktion in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs abläuft.
Geeignete Halogenide des vierwertigen Titans sind unter anderem die Aryloxy- oder Alkoxy-di- und trihalogenide, z. B. Dihexanoxytitandichlorid, Diethoxytitandibromid, Isopropoxytitantriiodid und Phenoxytitantrichlorid. Bevorzugt werden Titantetrahalogenide, am meisten wird Titantetrachlorid bevorzugt.
Geeignete Halogenkohlenwasserstoffe sind unter anderem Verbindungen, die ein einziges Halogenatom im Molekül enthalten, z. B. Butylchlorid oder Amylchlorid, sowie Verbindungen, die mehr als ein Halogenatom im Molekül enthalten. Bevorzugte aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe sind halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 12, insbesondere mit weniger als 9 Kohlenstoffatomen im Molekül und wenigstens zwei Halogenatomen, z. B. Dibromethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlorbutan, 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorcyclohexan, Dichloridfluorethan, Trichlorpropan, Trichlorfluoroctan, Dibromdifluordecan, Hexachlorethan, Tetrachlorisooctan. Bevorzugte aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe sind Tetrachlorkohlenstoff und 1,1,2-Trichlorethan. Weiterhin können aromatische Halogenkohlenwasserstoffe verwendet werden, z. B. Chlorbenzen, Brombenzen, Dichlorbenzen, Dichlordibrombenzen, Naphthylchlorid, Chlortoluen, Dichlortoluene usw.; bevorzugte aromatische Halogenkohlenwasserstoffe sind Chlorbenzen und Dichlorbenzen.
Die Halogenierung verläuft normalerweise bis zur Bildung eines festen Reaktionsproduktes, das von dem flüssigen Reaktionsmedium durch Filtration, Dekantieren oder eine andere geeignete Methode abgetrennt werden kann und das anschließend mit einem inerten Kohlenwasserstoff als Verdünnungsmittel, z. B. n-Hexan, Isooctan, Toluen, gewaschen wird, um nicht umgesetzte Stoffe, einschließlich physikalisch absorbierter Halogenkohlenwasserstoffe, zu entfernen.
Nach der Halogenierung wird das Produkt mit einem vierwertigen Titanhalogenid, z. B. mit einem Dialkoxytitandihalogenid, Alkoxytitantrihalogenid, Phenoxytitantrihalogenid oder Titantetrahalogenid, ein zweites Mal in Kontakt gebracht. Die am meisten bevorzugten Titanverbindungen sind Titantetrahalogenide und insbesondere Titantetrachlorid. Durch diese Behandlung wird der Gehalt an vierwertigem Titan in der festen Katalysatorkomponente erhöht. Diese Erhöhung sollte vorzugsweise dazu ausreichen, in der festen Katalysatorkomponente ein endgültiges Atomverhältnis von vierwertigem Titan zu Magnesium von 0,005 bis 3, insbesondere von 0,02 bis 1,0 einzustellen. Zu diesem Zweck wird das vierwertige Titanchlorid am besten bei einer Temperatur zwischen 60°C und 136°C innerhalb von 0,1 bis 6 Stunden, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Kohlenwasserstoffs als Verdünnungsmittel, in Kontakt gebracht. Besonders bevorzugte Temperaturen beim Kontakt der Reaktionspartner liegen im Bereich von 70°C bis 120°C und die am meisten bevorzugten Umsetzungszeiten liegen zwischen 0,5 und 3,5 Stunden. Diese Umsetzung kann in Form mehrerer, nacheinander erfolgender Kontakte des Feststoffs mit abgetrennten Anteilen an $TiCl_4$ erfolgen.
Nach der Umsetzung mit dem vierwertigen Titanchlorid wird der Prokatalysator zweckmäßigerweise von dem flüssigen Reaktionsmedium abgetrennt und gewaschen, um nicht umgesetzte Titanverbindungen zu entfernen. Der Titangehalt des fertigen, gewaschenen Prokatalysators liegt am besten zwischen ungefähr 1,5 bis 3,6 Gew.-% oder bei bis zu ungefähr 4,5 Gew.-%.
Das bevorzugte Halogenatom, das möglicherweise in der zu halogenierenden Magnesiumverbindung enthalten ist und das in der Titanverbindung enthalten ist, die als Halogenierungsmittel dient, und das im vierwertigen Titanhalogenid vorliegt, mit dem das halogenierte Produkt in Kontakt gebracht wird, ist Chlor.
Geeignete Verbindungen, die als Elektronendonoren bei der Herstellung des Prokatalysators dienen können, sind Ether, Ester, Ketone, Phenole, Amine, Amide, Imine, Nitrile, Phosphine, Phosphite, Stibine, Arsine, Phosphoramide und Alkoholate. Beispiele für geeignete Verbindungen sind diejenigen, die in der US-PS 4.136.243 oder in der entsprechenden GB-PS 1.486.194 und in der GB-PS 1.554.340 oder der entsprechenden DE-OS 27 29 126 genannt werden. Bevorzugte Verbindungen sind Ester und Diamine, insbesondere Ester aromatischer Carbonsäuren, z. B. Benzoesäureethyl- und -methylester, p-Methoxybenzoesäureethylester, p-Ethoxybenzoesäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Essigsäureethylester, Dimethylcarbonat, Adipinsäuredimethylester, Fumarsäuredihexylester, Maleinsäuredibutylester, Oxalsäureethyl-isopropylester, p-Chlorbenzoesäureethylester, p-Aminobenzoesäurehexylester, Naphthensäureisopropylester, Toluensäure-n-amylester, Cyclohexansäure-ethylester, Pivalinsäurepropylester, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1,2,4-Trimethylpiperazin, 2,3,4,5-Tetraethylpiperidin und ähnliche Verbindungen. Die bevorzugten Elektronendonoren, die bei der Herstellung des Prokatalysators verwendet werden, sind Benzoesäureethylester und p-Toluylsäuremethylester.
Die Anteile an Elektronendonoren, die bei der Herstellung des Prokatalysators anwesend sind, berechnet als Mol je Mol Magnesium, liegen am besten im Bereich von 0,01 bis 10, z. B. zwischen 0,05 und 10, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 und am meisten bevorzugt zwischen 0,01 und 1,0.

Die als die Selektivität steuerndes Mittel verwendete Verbindung kann die gleiche oder eine andere als die Elektronendonor-Verbindung sein, die zur Herstellung des Prokatalysators verwendet wurde. Die bevorzugten Verbindungen zur Steuerung der Selektivität sind p-Anissäure-ethylester und p-Ethoxybenzoesäure-ethylester.
Die aluminiumorganische Verbindung, die als Aktivator verwendet werden soll, ist am besten eine Trialkylaluminiumverbindung der Formel R_3Al, in der R 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, z. B. Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium, Triisopropylaluminium und Dibutyl-n-amylaluminium.
In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Prokatalysator des Verfahrens ein fester Katalysator aus $MgCl_2$ mit darauf niedergeschlagenem $TiCl_4$, der einen inneren Elektronendonor wie Benzoesäure-ethylester enthält, bei dem der Aktivator Triethylaluminium und das die Selektivität steuernde Mittel p-Ethoxybenzoesäure-ethylester sind.
Das Dialkylaluminiumhalogenid, das dem Reaktionssystem zusätzlich zu dem Prokatalysator, dem Trialkylaluminium-Aktivator und dem die Selektivität steuernden Mittel zugesetzt wird, kann durch die Formel R_2AlX dargestellt werden, in der R ein Alkylradikal mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X ein Halogen, vorzugsweise Chlor, darstellen. Das bevorzugte Dialkylaluminiumhalogenid ist Diethylaluminiumchlorid.
Die Polymerisationsreaktion wird so durchgeführt, daß ein Strom von einem oder mehreren Olefinmonomeren, z. B. Propylen, in der Gasphase und im wesentlichen in Abwesenheit von Katalysatorgiften wie Feuchtigkeit, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Acetylen mit einer katalytisch wirksamen Menge einer Katalysatorkomposition, die oben beschrieben worden ist, kontinuierlich in Kontakt gebracht wird, während gleichfalls kontinuierlich Dialkylaluminiumhalogenid während der Polymerisation in den Reaktor eingegeben wird und die Polymerisation bei einer Temperatur von 0,1 bis 5,0 °C oberhalb des Taupunktes des Monomergasgemisches im Reaktor durchgeführt wird.
In der beigefügten Zeichnung wird ein Fließbettreaktorsystem dargestellt, das zur Polymerisation von Olefinen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden kann. Unter Bezugnahme auf diese Zeichnung besteht der Reaktor 10 aus einer Reaktionszone 12 und einer Zone 14 zur Reduzierung der Geschwindigkeit.
Die Reaktionszone 12 besteht aus einem Bett wachsender Polymerteilchen, gebildeten Polymerteilchen und einer kleinen Menge von Katalysatorteilchen, wie durch den kontinuierlichen Strom polymerisierbarer und modifizierender gasförmiger Komponenten in Form eines Ergänzungsgasstromes und eines Kreislaufstromes durch die Reaktionszone fluidisiert werden. Um ein ständig intaktes Fließbett zu erhalten, muß die Geschwindigkeit des Gasstromes an der Oberfläche durch das Fließbett die unterste Grenze der Strömungsgeschwindigkeit überschreiten, die zur Fluidisierung benötigt wird und liegt vorzugsweise 0,2 ft/s (6,08 cm/s) oberhalb dieser Minimalströmungsgeschwindigkeit. Üblicherweise überschreitet die Gasgeschwindigkeit an der Oberfläche nicht 5,0 Fuß pro Sekunde (152,4 cm/s) und am besten nicht 2,5 Fuß pro Sekunde (76,1 cm/s), die ausreichend sind. Es ist wesentlich, daß das Fließbett ständig Teilchen enthält, so daß der teilchenförmige Katalysator in der gesamten Reaktionszone eingeschlossen und verteilt ist. Vom Beginn der Reaktion an wird die Reaktionszone normalerweise mit einer Grundlage an teilchenförmigen Polymerteilchen beladen, bevor der Gasstrom zugeleitet wird. Diese Teilchen können in ihrer Art identisch mit den gebildeten Polymerteilchen sein oder von ihnen verschieden.
Schließlich ersetzt ein Fließbett der gewünschten Polymer-Teilchen das zu Beginn der Reaktion verwendete Bett.
Das Fließen des Bettes wird durch eine hohe Geschwindigkeit des Monomergasstromes zum und durch das Bett erreicht, wobei die Geschwindigkeit dieses im Kreislauf geführten Gasstromes in der Größenordnung von ungefähr 50mal der Geschwindigkeit des Ergänzungsgasstromes liegt. Das Fließbett hat das allgemeine Aussehen einer dichten Masse bewegter Teilchen, möglicherweise im freien, kreisenden Fließen, was durch die Percolation des Gases durch das Bett erzeugt wird. Der Druckabfall durch das Fließbett ist gleich oder geringfügig größer als die Masse des Fließbettes, dividiert durch die Querschnittsfläche. Er ist damit von der Geometrie des Reaktors abhängig.
Das Ergänzungsgas, das im allgemeinen aus dem Monomer, Stickstoff und Wasserstoff besteht, jedoch auch Isopentan, Propan oder ein anderes der Verdünnung dienendes Gas enthalten kann, wird mit einer solchen Geschwindigkeit in das Fließbett eingeleitet, daß ein stationärer Zustand hinsichtlich der Gaszusammensetzung eingehalten wird. Die Zusammensetzung des Ergänzungsgases wird durch einen Gasanalysator 16 bestimmt, der über dem Fließbett angeordnet ist. Der Gasanalysator 16 bestimmt die Zusammensetzung des Gases, das im Kreislauf gefahren wird, und die Zusammensetzung des Ergänzungsgases wird so eingestellt, daß ein im wesentlichen stationärer Zustand hinsichtlich der Gaszusammensetzung innerhalb der Reaktionszone 12 erhalten bleibt.
Um ein vollständiges Fließen zu erreichen, wird das im Kreislauf geführte Gas und, wenn es gewünscht wird, ein Teil des Ergänzungsgases in den Reaktor 10 an der Grundfläche über Leitung 18 unterhalb des Fließbettes zurückgeführt. Oberhalb dieses Rückführungspunktes ist eine Verteilungsplatte 20 vorgesehen, um das Fließen des Bettes zu unterstützen.
Der Anteil des Monomergasstromes, der im Fließbett nicht reagiert, bildet das im Kreislauf gefahrene Gas, das aus der Polymerisationszone entfernt wird, vorzugsweise durch Einleiten in eine Zone zur Verringerung der Geschwindigkeit 14 oberhalb des Fließbettes, wo mitgerissene Teilchen die Möglichkeit haben, in das Fließbett zurückzufallen. Das im Kreislauf gefahrene Gas wird dann im Kompressor 25 komprimiert und dann durch den Wärmeaustauscher 26 geleitet, in dem die durch die Reaktion erzeugte Wärmemenge entzogen wird, bevor dieses Gas in das Fließbett zurückgeleitet wird. Durch den ständigen Entzug von Wärme aus dem System scheint kein Temperaturgradient innerhalb des oberen Teiles des Fließbettes zu existieren, so daß die Reaktionstemperatur konstant gehalten wird. Am Boden des Fließbettes in einer Schicht von ungefähr 6 bis 12 Zoll (183 bis 365 cm) wird ein Temperaturgradient existieren zwischen der Temperatur des eingeleiteten Gases und der Temperatur des übrigen Fließbettes. Es wurde bei diesem Verfahren beobachtet, daß das Fließbett in der Weise wirkt, daß die Temperatur des im Kreislauf gefahrenen Gases oberhalb dieser Bodenschicht der Fließbettzone eingestellt wird, so daß sie gleich derjenigen des übrigen Fließbettes wird und so das Fließbett selbst bei einer im wesentlichen konstanten Temperatur unter stationären Bedingungen gehalten wird. Das im Kreislauf gefahrene Gas wird dann in den Reaktor 10 an seiner Grundfläche über Leitung 18 zurückgeführt und schließlich in das Fließbett durch die Verteilungsplatte 20 eingeleitet. Der Kompressor 25 kann auch unterhalb des Wärmeaustauschers 26 im Prozeß angeordnet werden. Die Verteilungsplatte 20 spielt beim Betrieb des Reaktors 10 eine große Rolle. Das Fließbett enthält wachsende und bereits gebildete Polymerteilchen sowie Katalysatorteilchen. Die Verteilung des im Kreislauf gefahrenen Gases durch das Fließbett mit einer Geschwindigkeit, die ausreicht, um am Boden des Fließbettes ein Fließen zu gewährleisten, ist deshalb wichtig. Die Verteilungsplatte 20 dient diesem Zweck und kann die Form eines Siebes, einer Sinterplatte, einer perforierten Platte, einer Glockenbodenplatte und ähnlicher aufweisen. Die Elemente der Platte können alle stationär angeordnet sein, oder die Platte kann von mobiler Art sein, wie es in der US-PS 3.298.792 beschrieben worden ist.

Wie diese Platte auch immer konstruiert ist, muß sie das im Kreislauf gefahrene Gas durch die Teilchen am Boden des Fließbettes verteilen, um sie in einem fließenden Zustand zu erhalten, und sie muß auch dazu dienen, ein ruhendes Fließbett von Polymerteilchen zu erhalten, wenn der Reaktor 10 nicht in Betrieb ist.
Der Prokatalysator, der im Fließbett verwendet wird, wird vorzugsweise in einem Reservoir 32 unter einer Gasatmosphäre für die Verwendung aufbewahrt, wobei das Gas gegenüber dem aufbewahrten Material inert sein soll und z. B. Stickstoff oder Argon ist. Aus diesem Reservoir 32 kann er dem Fließbett mittels eines Monomeren oder eines Inertgases zugeführt werden. Der Prokatalysator wird günstigerweise und vorzugsweise in den Reaktor 10 gelöst in einem oder verdünnt mit einem inerten, flüssigen Lösungsmittel eingegeben, d. h. in einem Lösungsmittel, das mit allen Komponenten des Prokatalysators und allen anderen aktiven Komponenten des Reaktionssystems nicht reagiert. Für diesen Zweck werden Kohlenwasserstoffe wie Isopentan, Hexan, Heptan, Toluen, Xylen, Naphtha und Mineralöl bevorzugt. Im allgemeinen enthält die Suspension oder Lösung des Prokatalysators zwischen 0,1 Gew.-% und 75 Gew.-% des Prokatalysators, üblicherweise zwischen 5 Gew.-% und 40 Gew.-% Prokatalysator. Wenn es gewünscht wird, können weniger stark konzentrierte oder konzentriertere Suspensionen oder Lösungen verwendet werden, oder — als Alternative dazu — kann der Prokatalysator ohne Lösungsmittel zugegeben werden.
Wenn ein Lösungsmittel zur Zugabe des Prokatalysators in den Reaktor verwendet wird, wird dieses natürlich sofort entweder im Reaktor verdampft und wird so ein Teil des Inertgasgemisches des im Kreislauf geführten Gases oder es verbleibt in den Polyolefin-Teilchen. Die Menge an Lösungsmittel sollte natürlich sorgfältig bestimmt werden, um Reste im Polyolefin-Endprodukt auf ein Minimum zu reduzieren.
Der Prokatalysator wird in das Fließbett mit einer Geschwindigkeit eingegeben, die gleich seinem Verbrauch an einem Punkt 30 ist, der sich oberhalb der Verteilungsplatte 20 befindet.
Die als Aktivator verwendete aluminiumorganische Verbindung, z. B. Triethylaluminium, kann ebenfalls direkt zum Fließbett zugegeben werden, wird jedoch vorzugsweise zu dem im Kreislauf geführten Gasgemisch gegeben. Bevorzugt wird die Zugabe in den Kreislauf unterhalb des Wärmeaustauschers, z. B. vom Verteiler 27 durch die Leitung 27A. Im allgemeinen sollte ausreichend Aktivator zugegeben werden, so daß das Atomverhältnis von Aluminium im Aktivator zu Titan im Prokatalysator, Al:Ti, im Bereich von 40:1 bis 100:1 ist und vorzugsweise im Bereich von 50:1 bis 80:1 liegt.
Die als Aktivator verwendete aluminiumorganische Verbindung kann wie der Prokatalysator in den Reaktor 10, entweder gelöst in oder verdünnt mit einem inerten, flüssigen Lösungsmittel eingegeben werden, oder sie kann alternativ dazu in Abwesenheit eines Lösungsmittels zugegeben werden. Es können die gleichen inerten Lösungsmittel, die zur Zugabe des Prokatalysators verwendet wurden, zur Zugabe des Aktivators verwendet werden. Im allgemeinen enthält die Suspension oder Lösung des Aktivators zwischen 5 Gew.-% und 75 Gew.-% des Aktivators. Die Zugabegeschwindigkeit des Aktivators hängt von der Zugabegeschwindigkeit des Prokatalysators ab und ist derart, wie oben dargelegt, daß das molare Verhältnis von Aluminium zu Titan größer als 40 ist. Weiterhin hilft das Verhältnis von Aktivator zu dem die Selektivität steuernden Mittel, die Isotaktizität des Polyolefin-Endprodukts zu bestimmen. Das Mittel zur Steuerung der Selektivität, z. B. p-Ethoxybenzoesäure-ethylester oder p-Anissäure-ethylester, kann ebenfalls direkt zum Fließbett zugegeben werden, wird jedoch vorzugsweise dem Kreislaufgas zugesetzt. Die Zugabe in die Kreislaufleitung unterhalb des Wärmeaustauschers wird bevorzugt, d. h. vom Verteiler 28 durch die Leitung 28A. Das bevorzugte Verhältnis von dem die Selektivität steuernden Mittel (SCA), berechnet als Mol je Mol der als Aktivator verwendeten aluminiumorganischen Verbindung, liegt im Bereich von 0,1 bis 1,0 und vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,5.
Das Mittel zur Steuerung der Selektivität kann wie der Prokatalysator oder der Aktivator dem Reaktor 10 entweder gelöst oder verdünnt mit einem inerten, flüssigen Lösungsmittel zugegeben werden oder alternativ dazu, kann es in Abwesenheit des Lösungsmittels zugegeben werden. Es können die gleichen inerten Lösungsmittel, die zum Transport des Prokatalysators und des Aktivators verwendet werden, zum Transport des Mittels zur Steuerung der Selektivität verwendet werden. Im allgemeinen enthält die Suspension oder Lösung des die Selektivität steuernden Mittels zwischen 5 Gew.-% und 75 Gew.-% des Mittels zur Steuerung der Selektivität.
Das Dialkylaluminiumhalogenid kann ebenfalls direkt zum Fließbett zugegeben werden, wird jedoch vorzugsweise dem Kreislaufgassystem zugesetzt. Bevorzugt wird die Zugabe zur Kreislaufleitung unterhalb des Wärmeaustauschers 26, d. h. vom Verteiler 29 durch die Leitung 29A. Das Dialkylaluminiumhalogenid wird mit einer gesteuerten Geschwindigkeit zugegeben, die auf der Grundlage der Zugabegeschwindigkeit des Prokatalysators berechnet wird, so daß das molare Verhältnis von Dialkylaluminiumhalogenid zu Titan 5 bis 25:1 beträgt und vorzugsweise 10 bis 20:1 ist. Das Dialkylaluminiumhalogenid kann wie der Prokatalysator, der Aktivator oder das Mittel zur Steuerung der Selektivität entweder gelöst in oder verdünnt mit einem inerten, flüssigen Lösungsmittel oder, alternativ dazu, in Abwesenheit eines Lösungsmittels in den Reaktor 10 eingegeben werden. Zur Eingabe des Dialkylaluminiumhalogenids können die gleichen inerten Lösungsmittel verwendet werden, die für die anderen Reaktionspartner verwendet wurden. Im allgemeinen enthält die Suspension oder Lösung des Dialkylaluminiumhalogenids zwischen 5 Gew.-% und 75 Gew.-% des Dialkylaluminiumhalogenids.
Wasserstoff, der als Teil des Ergänzungsgases durch Leitung 18 eingeleitet werden kann, wird als Kettenübertragungsreagens bei der Polymerisationsreaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, um das Molekulargewicht des Polymeren zu steuern, ohne daß nachteilige Folgen auf die Stereospezifität der Katalysatorzusammensetzung eintreten. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Monomer wird zwischen ungefähr 0 bis ungefähr 0,7 Mol, vorzugsweise zwischen 0 und 0,3 Mol Wasserstoff je Mol an Monomerem im Gasstrom variiert.
Andere, gegenüber der Katalysatorzusammensetzung inerte Gase, z. B. Propan, Stickstoff, können ebenfalls über die Leitung 18 dem Gasstrom zugesetzt werden.
Die Produktionsgeschwindigkeit des Polymeren im Fließbett wird durch die Zugabegeschwindigkeit der Katalysatorkomponenten gesteuert. Die Leistungsfähigkeit des Fließbettes kann einfach dadurch erhöht werden, daß die Eingabegeschwindigkeit der Komponenten erhöht wird, und sie kann dadurch erniedrigt werden, daß die Eingabegeschwindigkeit der Komponenten vermindert wird.
Da jede Veränderung der Eingabegeschwindigkeit der Katalysatorkomponenten die Geschwindigkeit der Reaktionswärmeentwicklung verändert, wird die Temperatur des Kreislaufgases nach oben oder nach unten verändert, um die Veränderungen in der Geschwindigkeit der Reaktionswärmeentwicklung auszugleichen. Das sichert die Einstellung einer im wesentlichen konstanten Temperatur im Fließbett. Eine vollständige Ausrüstung sowohl des Fließbettes als auch des Kühlsystems für das Kreislaufgas mit entsprechenden Geräten ist natürlich notwendig, um Temperaturänderungen im Fließbett

festzustellen, so daß das Bedienungspersonal in der Lage ist, geeignete Veränderungen in der Temperatur des Kreislaufgases vorzunehmen.
Unter vorgegebenen Betriebsbedingungen wird das Fließbett im wesentlichen bei einer konstanten Höhe gehalten, indem ein Teil des Fließbettes als Produkt entnommen wird, wobei die Entnahmegeschwindigkeit gleich der Geschwindigkeit der Bildung des teilchenförmigen Polymerproduktes ist. Da die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung in direkter Beziehung zur Bildung des Produktes steht, wird durch die Messung der Temperaturerhöhung des Gases über den Reaktorquerschnitt (die Differenz zwischen der Gastemperatur am Eingang und der Gastemperatur im Reaktor) die Geschwindigkeit der Bildung des teilchenförmigen Polymer bei einer konstanten Gasströmungsgeschwindigkeit bestimmt.
Das teilchenförmige Polymerprodukt wird vorzugsweise am Punkt 34 bei oder nahe der Verteilungsplatte 20 in Suspension mit einem Teil des Gasstromes kontinuierlich abgezogen. Das Gas wird abgeblasen, bevor sich die Teilchen absetzen. Das zur Suspension verwendete Gas kann auch, wie oben bereits erwähnt, dazu verwendet werden, das Produkt von einem Reaktor in einen anderen zu treiben. Es sei hier festgestellt, daß die Aktivität und Stereospezifität der Katalysator-Zusammensetzungen es nicht notwendig machen, Verfahren zur Katalysatorentfernung oder Polymerextraktion anzuwenden. Der Gesamtgehalt im Polymer, d.h. der vereinte Gehalt an Aluminium, Chlor und Titan, kann nur 200 ppm, sogar weniger als 100 ppm, betragen.
Das teilchenförmige polymere Produkt wird am besten und vorzugsweise durch die wechselseitige Betreibung der zeitabhängigen Ventile 36 und 38, die eine Abtrennzone 40 definieren, abgezogen. Während das Ventil 38 geschlossen ist, ist das Ventil 36 geöffnet und läßt einen Schwall von Gas und Produkt in die Zone 40 zwischen ihr und dem Ventil 36, welches danach geschlossen wird. Das Ventil 38 wird dann geöffnet, wodurch das Produkt in eine außen liegende Entnahmezone geleitet wird. Das Ventil 38 wird anschließend wieder geschlossen, um die folgende Entnahmeoperation durchzuführen.
Der Fließbettreaktor ist mit einem geeigneten Abluftsystem ausgerüstet, um während des Starts oder des Endes des Betriebes das Fließbett zu entlüften. In diesem Reaktor sind keine Rührvorrichtungen oder Vorrichtungen zum Wandreinigen notwendig.
Der Fließbettreaktor wird bei einem Druck bis zu 1000 psi (70,3 kp/cm^2) betrieben, vorzugsweise bei einem Druck von ungefähr 150 bis 600 psi (10,5 bis 42,2 kp/cm^2), am meisten bevorzugt sind Drücke von 400 bis 600 psi (28,1 bis 42,2 kp/cm^2).

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele und Verfahren werden zur Illustration der Erfindung gegeben, sollen jedoch nicht als Begrenzung aufgefaßt werden. Die der Illustration der Erfindung dienenden Beispiele werden durch Ziffern gekennzeichnet, die Vergleichsbeispiele dagegen durch Buchstaben.

Definitionen

g	Gramm
mg	Milligramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
%	Prozent
H_2	Wasserstoff
ml	Millimeter
mol	Mol
mmol	Millimol
MFi	Schmelzindex
DEAC	Diethylaluminiumchlorid
Ti	Titan
$T_{Reaktion}$	Reaktionstemperatur
T_{DP}	Temperatur des Taupunktes
PSIA	pounds per square inch (Pfund pro Quadratzoll) absolut
XS	in Xylen Lösliches, Maß der Isotaktizität

Beispiel 1
Herstellung des Prokatalysators
10 g Magnesiumspäne (412 mat) wurden bei Zimmertemperatur mit Ethanol umgesetzt, wobei ein Gemisch aus 100 ml Ethanol, 20 ml Xylen, 5 mg Quecksilber-II-chlorid (0,02 mmol) und 3 mg Jod (0,02 mmol) verwendet wurde. Die Umsetzung benötigte 5 Stunden bis zur Vollständigkeit. Anschließend wurde die flüssige Phase abdestilliert und der dabei erhaltene Feststoff unter Stickstoff im Vakuum getrocknet.
10 mmol des so hergestellten Magnesium-diethoxids wurden bei 75–85 °C in 15 ml Chlorbenzen suspendiert. Dazu wurden 0,48 g (3,3 mmol) Benzoesäure-e.hylester und 15 ml (136 mmol) Titantetrachlorid gegeben. Die Suspension wurde 1–2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Der dabei gebildete Feststoff wurde vom Reaktionsmedium durch Filtrieren und Dekantieren abgetrennt (Komponente a).
Diese Komponente a wurde mit einem Gemisch aus 15 ml (136 mmol) Titantetrachlorid und 15 ml Chlorbenzen wiederum bei 75–85 °C umgesetzt und die Suspension bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und abdekantiert (Komponente b).
Die Komponente b wurde wiederum mit einem Gemisch aus 15 ml Titantetrachlorid und 15 ml Chlorbenzen umgesetzt, wobei 0,02 ml Benzoylchlorid zugesetzt wurden. Das Gemisch wurde wiederum auf 75–85 °C erwärmt und 1–2 Stunden dort gehalten, filtriert und getrocknet. Der Feststoff wurde danach fünfmal in Isooctan gewaschen, und der Prokatalysator wurde in Mineralöl gegeben.

Allgemeine Arbeitsmethoden
Propylen wurde unter verschiedenen Reaktionsbedindungen in einem Fließbettreaktor, wie er hierin beschrieben und dargestellt wurde, homopolymerisiert.
Bei jeder Polymerisation wurde eine Prokatalysator-Zusammensetzung, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde, verdünnt mit Mineralöl zu einer 40%igen Lösung, zusammen mit Triethylaluminium als Lösung in Isopentan oder unverdünnt,

Diethylaluminiumchlorid, ebenfalls als Lösung in Isopentan oder unverdünnt, und p-Ethoxybenzoesäure-ethylester, ebenfalls als Lösung in Isopentan oder unverdünnt, in den Polymerisationsreaktor eingegeben. Das in jedem Beispiel verwendete Propylengas wurde zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Stickstoff und andere Inertstoffe wurden, wenn sie benötigt wurden, ebenfalls zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Dem Reaktionsgemisch wurde Wasserstoff als Kettenüberträger zugegeben, um das Molekulargewicht des hergestellten Copolymeren einzustellen.

Beispiele 2 bis 5

Die Beispiele 2 bis 5, in den Tabellen I bis IV weiter unten, sind Beispiele, in denen beide Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendet werden, d.h. die Temperatur der Reaktion war 5°C oder weniger oberhalb des Taupunktes des Kreislaufgases und Diethylaluminiumchlorid (DEAC) wurde dem Reaktor zusätzlich zu Prokatalysator, aluminiumorganischem Aktivator und dem Mittel zur Steuerung der Selektivität zugesetzt. In jedem Beispiel wurden Ausbeuteerhöhungen von 40 bis 65% erzielt im Vergleich zu Beispielen, in denen kein DEAC zugegeben wurde und die Temperaturen deutlich über dem Taupunkt lagen (Vergleichsbeispiele A und C) oder im Vergleich zu Beispielen, in denen DEAC zugegeben wurde, bei denen die Temperaturen jedoch noch deutlich über dem Taupunkt lagen (Vergleichsbeispiele D und F). Wesentliche Erhöhungen in der Produktivität wurden gegenüber den Beispielen erzielt, bei denen nahe dem Taupunkt gearbeitet wurde, jedoch kein DEAC zugegeben wurde (Vergleichsbeispiele B, E und G). Die Beispiele in den Tabellen I und II wurden bei niedrigeren Drücken und unter Zugabe inerter Verdünnungsmittel durchgeführt, um den Taupunkt des Kreislaufgases zu erhöhen, während bei den Beispielen in den Tabellen III und IV keine inerten Verdünnungsmittel verwendet wurden, um den Taupunkt zu erhöhen. Es soll festgestellt werden, daß in beiden Fällen, in denen in den Beispielen die beiden Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens erfüllt wurden, eine Erhöhung der Ausbeute erzielt wurde, die größer ist als die, die allein durch Arbeiten nahe dem Taupunkt zu erwarten gewesen wäre.

Es soll weiterhin darauf hingewiesen werden, daß ein größerer Anteil an in Xylen Löslichem, wie in Tabelle IV gegenüber Tabelle III, zu erhöhten Ausbeuten führt.

Für jedes Beispiel werden eine Reihe von Reaktionsbedingungen angegeben.

Tabelle I

Beispiel	Vergleich A	Vergleich B	2
MF g/10 min	3,3	1,0	3,6
Xylenlösliche %	3,0	2,9	3,0
Ausbeute* kg Polymer/g Ti	197	254	321
Prozent Ausbeuteerhöhung des Katalysators	–	29%	63%
Reaktordruck (PSIA) (kp/cm^2)	415 (29,2)	440 (30,9)	415 (29,2)
Reaktionstemperatur (°C)	65	65	65
Taupunkt des Kreislaufgases (°C)	unter 55	61	62,7
Betrieb nahe Taupunkt	Nein	Ja	Ja
($T_{Reaktion}$-T_{DP}) (°C)	> 10	4	2,3
Zugabe von DEAC	Nein	Nein	Ja
(DEAC/Ti), molar			17,1
Aluminium im Aktivator:			
Ti im Prokatalysator	36:1	130:1	61:1
Al:SCA	2,3:1	2,4:1	2,0:1
Mol-% Propylen	72	77	71,5
Mol-% Isopentan	0,2	0,4	4,3
Mol-% inertes Propan	–	13	–

* Die Ausbeute ist auf den gleichen Partialdruck des Propylens von 330 PSIA (23,2 kp/cm^2) korrigiert.

Tabelle II

Beispiel	Vergleich C	3
MF g/10 min	3,6	4,0
Lösliche in Xylen, %	3,8	3,6
Ausbeute*, kg Polymer/g Ti	294	461
Prozent Ausbeuteerhöhung des Katalysators	–	56%
Reaktordruck (PSIA) (kp/cm^2)	440 (30,9)	440 (30,9)
Reaktionstemperatur (°C)	62	60
Taupunkt des Kreislaufgases (°C)	unter 52	56
Betrieb nahe Taupunkt	Nein	Ja
($T_{Reaktion}$-T_{DP}) (°C)	> 10	4
DEAC-Zugabe	Nein	Ja
(DEAC/Ti), molar		26:1
Aluminium im Aktivator:		
Titan im Prokatalysator	69:1	131:1
Al:SCA	1,8:1	1,7:1
Mol-% Propylen	74,5	63,8
Mol-% Isopentan	0,5	0,9
Mol-% inertes Propan	–	16

* DieAusbeute ist auf den gleichen Partialdruck des Propylens von 330 PSIA (23,2 kp/cm^2) korrigiert.

Tabelle III

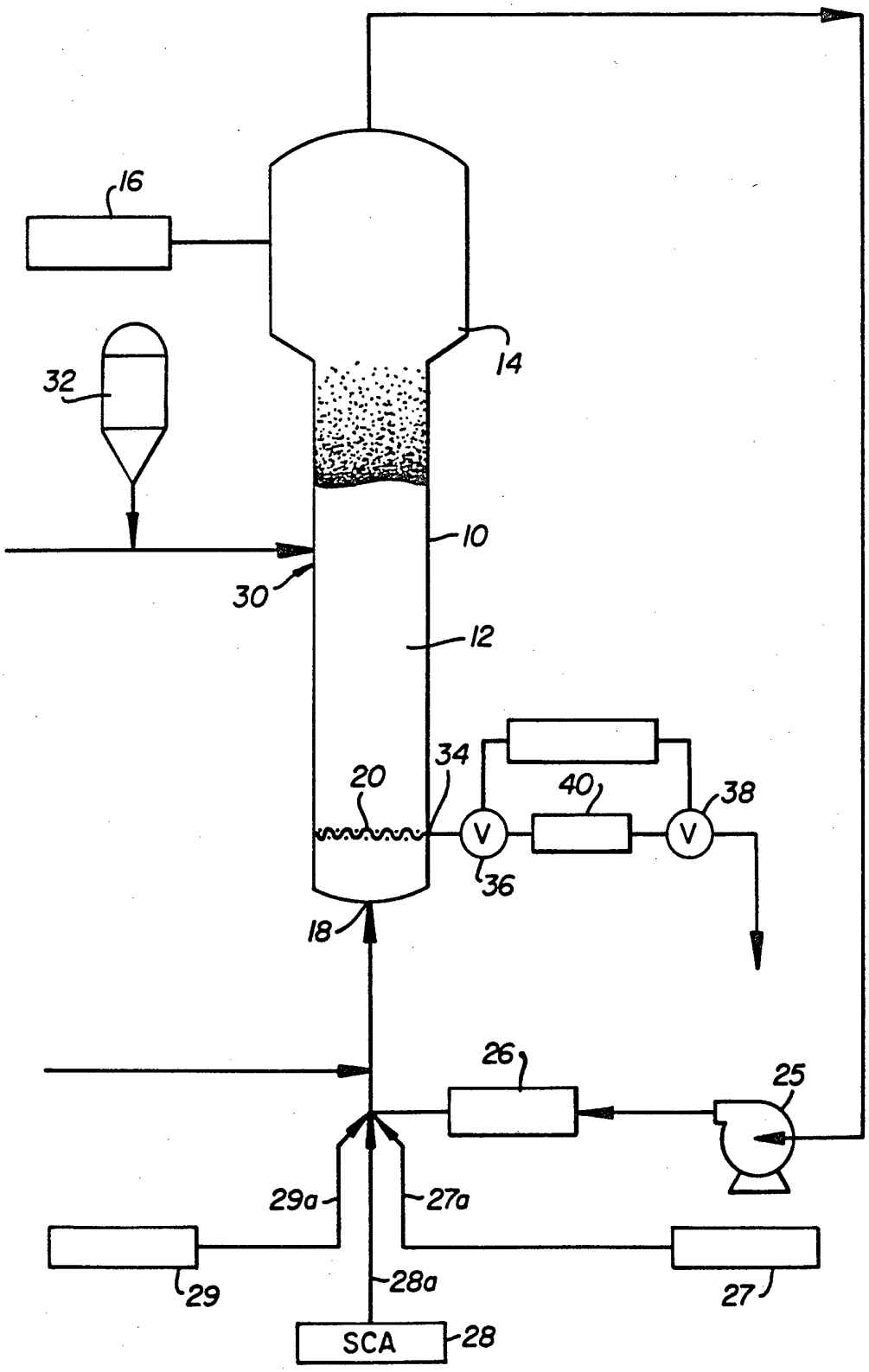
Beispiel	Vergleich D	Vergleich E	4
MF g/10 min	7,9	1,8	1,4
Xylen-Lösliche, %	3,4	3,4	3,3
Ausbeute*, kg Polymer/g Ti	371	460	528
Prozent Ausbeuteerhöhung des Katalysators	–	24	42
Reaktordruck (PSIA) (kp/cm^2)	490–500 (34,5–35,2)	490–500 (34,5–35,2)	490–500 (34,5–35,2)
Reaktionstemperatur (°C)	62–64	65	65
Taupunkt des Kreislaufgases (°C)	unter 52	63,4	64
Betrieb nahe Taupunkt	Nein	Ja	Ja
($T_{Reaktion}$-T_{DP}) (°C)	>10	1,6	1
DEAC-Zugabe (DEAC/Ti), molar	Ja, 10:1	Nein	Ja, 10:1
Aluminium im Aktivator: Titan im Prokatalysator	40:1	32:1	41:1
Al:SCA	1,9:1	3,4:1	2,2:1
Mol-% Propylen	73	82	85
Mol-% Isopentan	–	–	–
Mol-% inertes Propan	–	–	–

* Die Ausbeute ist auf den gleichen Partialdruck des Propylens von 330 PSIA (23,2 kp/cm^2) korrigiert.

Tabelle IV

Beispiel	Vergleich F	Vergleich G	5
MF g/10 min	8,0	1,6	1,4
Xylen-Lösliche, %	3,8	3,8	3,7
Ausbeute*, kg Polymer/g Ti	402	544	610
Prozent Ausbeuteerhöhung des Katalysators	–	36	52
Reaktordruck (PSIA) (kp/cm^2)	490–500 (34,5–35,2)	490–500 (34,5–35,2)	490–500 (34,5–35,2)
Reaktionstemperatur (°C)	64	65	65
Taupunkt des Kreislaufgases (°C)	unter 54	63,6	62,6
Betrieb nahe Taupunkt	Nein	Ja	Ja
($T_{Reaktion}$-T_{DP})	>10	1,9	2,4
DEAC-Zugabe (DEAC/Ti), molar	Ja 10:1	Nein	Ja 10:1
Aluminium im Aktivator: Titan im Prokatalysator	40:1	34,5:1	37,9:1
Al:SCA	1,8:1	3,2:1	2,6:1
Mol-% Propylen	75,6	82,0	84,0
Mol-% Isopentan	–	–	–
Mol-% inertes Propan	–	–	–

* Die Ausbeute ist auf den gleichen Partialdruck des Propylens von 330 PSIA (23,2 kp/cm^2) korrigiert.



22.6.87- 442C05