



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 701 T2 2004.04.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 855 411 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 701.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 300 343.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.07.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 10/00**
C08F 2/34

(30) Unionspriorität:
9700971 24.01.1997 FR

(73) Patentinhaber:
**BP Chemicals Ltd., London, GB; BP Chemicals
S.N.C., Cergy St. Christophe, FR**

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, GR, IT, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
**Durand, Daniel, 13117 Lavera, FR; Morterol,
Frederic Robert M. M., 13117 Lavera, FR**

(54) Bezeichnung: **Polymerisationsverfahren in der Gasphase**

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 betrifft ein Verfahren zur Gasphasenpolymerisation in einem Wirbelschichtreaktor.

[0002] Es ist bekannt, ein oder mehrere Monomere in der Gasphase bei einem Druck höher als Atmosphärendruck in einem Wirbelschichtreaktor zu polymerisieren, wobei die gebildeten Polymerteilchen aufgrund eines Reaktionsgasgemisches, das das/die zu polymerisierende(n) in einem sich aufsteigenden Strom bewegenden Monomer(e) enthält, im fluidisierten Zustand gehalten werden. Das so in Pulverform hergestellte Polymer wird im Allgemeinen aus dem Reaktor abgezogen, um die Schicht bei einem mehr oder weniger konstanten Volumen zu halten. Ein Verfahren, das im industriellen Maßstab bevorzugt ist, wendet ein Wirbelschichtgitter an, das das Reaktionsgasgemisch über die Schicht hinweg verteilt und das als Träger für die Schicht im Fall eines Abreißens des aufsteigenden Gasstroms wirkt. Das die Spitze des Wirbelschichtreaktors verlassende Reaktionsgasgemisch wird zu dem Boden des letzteren unter dem Wirbelschichtgitter, mit Hilfe einer äußeren Zirkulationsführung, die mit einem Verdichter ausgestattet ist, zurückgeführt.

[0003] Die Polymerisation der Monomere ist eine exotherme Reaktion. Es ist deshalb notwendig, ein geeignetes Mittel zum Kühlen der Schicht bereitzustellen, um die Polymerisationswärme daraus heranzuziehen. Das bevorzugte Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in einer Wirbelschicht besteht im Kühlen des Reaktionsgasgemisches unter die Polymerisationstemperatur und wenn dieses Fluidisierungsgas durch die Schicht gelangt, macht dieses es möglich, den durch die Polymerisation erzeugten Wärmeüberschuss zu kompensieren. Somit wird, wenn es zurückgeführt wird, das Reaktionsgasgemisch im Allgemeinen mit Hilfe von mindestens einem Wärmetauscher gekühlt, der an der äußeren Zirkulationsleitung angebracht ist, um die durch die Polymerisationsreaktion erzeugte Wärme zu entfernen und die Polymerisationstemperatur auf dem gewünschten Niveau zu halten.

[0004] Besonders in den letzten Jahren wurden Versuche unternommen, um das Gasphasenpolymerisationsverfahren zu einer Erhöhung des Polymerausstoßes in den vorliegenden Anlagen zu optimieren. Der Gedanke ging folglich in die Richtung der Geschwindigkeit der Polymererzeugung, nämlich bezüglich der Gewichtsausbeute an pro Einheitsvolumen Reaktor und Zeiteinheit (kg/h/m^3) hergestelltem Polymer. Für kommerzielle Wirbelschichtreaktoren des vorstehend erwähnten Typs ist es bekannt, dass die Ausstoßgeschwindigkeit direkt von der Geschwindigkeit von in dem Reaktor erzeugter abführbarer Wärme abhängt. Diese Entfernungsgeschwindigkeit kann beispielsweise durch Erhöhen der Geschwindigkeit des Fluidisierungsgases und/oder durch Vermindern der Temperatur des Fluidisie-

rungsgases und/oder Erhöhen der Wärmekapazität des Fluidisierungsgases erhöht werden.

[0005] Beispielsweise hat BP Chemicals Limited in ihrer Patentanmeldung WO 94/28032 ein Verfahren für die Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) vorgeschlagen, in dem der zurückgeführte Gasstrom zu einer ausreichenden Temperatur gekühlt wird, um eine Flüssigkeit und ein Gas zu bilden. Durch Abtrennen der Flüssigkeit aus dem Gas und durch Einführen der Flüssigkeit direkt in die Wirbelschicht ist es möglich, die Gesamtmenge an in den Wirbelschichtreaktor eingeführter Flüssigkeit zu erhöhen und dies macht es möglich, die Schicht besser durch Verdampfen zu kühlen und folglich höhere Ausstoßwirkungsstufen zu erreichen.

[0006] Im Allgemeinen können die erfindungsgemäßen Wirbelschichtreaktoren durch ein erstes Volumen, dessen Umhüllung (Wand) aus mindestens einer durch Rotation um die vertikale Achse, als Drehachse bekannt, eines geradlinigen und/oder gekrümmten Segments erzeugten Drehfläche besteht, oberhalb dem ein zweites Volumen befestigt ist, üblicherweise ein Entspannungsgefäß genannt, angrenzend an das erste Volumen, dessen Umhüllung (Wand) auch aus mindestens einer durch Rotation um die gleiche vertikale Achse, die als Drehachse bekannt ist, eines geradlinigen und/oder gekrümmten Segments erzeugten Drehfläche besteht, wiedergegeben werden. Gemäß seiner Definition von Entspannungsgefäß ist der orthogonale Bereich des zweiten Volumens (am Ort angeordnet gerade über der Verjüngung zwischen den zwei Volumina) höher als der orthogonale Bereich des ersten Volumens (am Ort angeordnet an seinem oberen Punkt).

[0007] Übliche für die Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) angewendete Wirbelschichtreaktoren bestehen gewöhnlich aus einem Zylinder (1) mit einer vertikalen Achse, oberhalb der ein Entspannungsgefäß (3), gemäß Fig. 1 befestigt ist, welche schematisch eine bevorzugte Anlage für die erfindungsgemäße Gasphasenpolymerisation zeigt.

[0008] Die bekannte wesentliche Funktion des Entspannungsgefäßes besteht darin, den Spülgasstrom zu verlangsamen, der, nachdem er die Wirbelschicht passiert hat, relativ große Mengen an festen Teilchen mit sich reißen kann. Im Ergebnis kehren die meisten der mitgerissenen festen Teilchen direkt in die Wirbelschicht zurück. Nur die feinsten Teilchen können aus dem Reaktor gezogen werden.

[0009] Im Prinzip könnte die Wirbelschicht den gesamten zylindrischen Teil des Reaktors einnehmen, ein Teil, der über eine Höhe H vom Boden der Wirbelschicht startet, welche im Allgemeinen mit dem Wirbelschichtgitter (4) zusammenfällt. In der Praxis nimmt die Wirbelschicht im Allgemeinen nur einen Teil des zylindrischen Teils des Wirbelschichtreaktors ein, mit dem Ergebnis, dass die reale Höhe der Wirbelschicht (h) gleich $0,95 \times H$, vorzugsweise $0,90 \times H$ und insbesondere $0,85 \times H$ ist. Diese Höhengrenze der Wirbelschicht wurde durch den Fachmann dik-

tiert, um übermäßiges Mitreißen von Polymerteilchen aus dem Reaktor zu vermeiden. Untersuchungen der Fluidisierung haben die Bildung von Blasen innerhalb der Wirbelschicht gezeigt. Zusammenlaufen der Blasen findet statt, wenn sie innerhalb der Schicht aufsteigen bis sie zerplatzen, sobald sie den oberen Teil der Wirbelschicht erreichen. Dieses Zerplatzen beschleunigt stark das Mitreißen von Teilchen aus dem Reaktor. Dieses alles hat deshalb natürlich den Fachmann veranlasst, die Höhe der Wirbelschicht in einer praktischen Weise während der Polymerisation zu beschränken.

[0010] Im Zusammenhang mit der Erhöhung der Ausstoßwirksamkeit von industriellen Anlagen zur Gasphasenpolymerisation von Olefinen war der Anmelder, trotz vorliegender Vorurteile, beim Entwickeln eines einfachen und realisierbaren Verfahrens erfolgreich, welches eine starke Erhöhung des Ausstoßes an Polymeren ermöglicht. Zusätzlich hat der Anmelder völlig unerwartet gefunden, dass die Verwendung seines neuen Verfahrens viele Vorteile, wie in der nachstehenden Beschreibung offenbart, eröffnet.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb ein Verfahren zur Gasphasenpolymerisation in einem Wirbelschichtreaktor, bestehend aus einem ersten Volumen, welches ein Zylinder mit einer vertikalen Achse der Höhe H ist, oberhalb dem sich ein zweites Volumen befindet, üblicherweise ein Entspannungsgefäß genannt, angrenzend an das erste Volumen, dessen Umhüllung (Wand) auch aus mindestens einer durch Rotation um die gleiche vertikale Achse, die als Drehachse bekannt ist, eines geradlinigen und/oder gekrümmten Segments erzeugten Drehfläche besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Höhe der Wirbelschicht (h) größer als $1,05 \times H$ ist. Das zweite Volumen ist als ein Entspannungsgefäß bekannt.

[0012] Unerwarteterweise hat der Anmelder gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren in keiner Weise zu einem starken Mitreißen von Polymerteilchen aus dem Reaktor führt. Obwohl nicht durch die nachstehende Erläuterung festgelegt sein zu wollen, nimmt der Anmelder an, dass dieses Auffinden einerseits aus der Tatsache herrührt, dass die Teilchen eine Verlangsamung eingehen, wenn sie das Entspannungsgefäß erreichen und andererseits davon, dass die Blasen in der Größe begrenzt und/oder vermindert sind, wenn sie in das Entspannungsgefäß gelangen.

[0013] Obwohl nicht auf eine Polymerisationsart besonders beschränkt sein zu wollen, ist die vorliegende Erfindung besonders für Reaktionen der Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren, wie Olefinen, polaren Vinylmonomeren, Dienen, Acetylenen und Aldehyden, geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise auf die Polymerisation von einem oder mehreren olefinischen Monomeren, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen, angewendet.

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es

möglich, zu entscheiden, schubweise mit einer Schichthöhe gemäß der vorliegenden Erfindung und mit einer Schichthöhe unterhalb der vorliegenden Erfindung zu polymerisieren. Jedoch ist es bevorzugt, die Polymerisation innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs mit einer konstanten Schichthöhe zu polymerisieren.

[0015] Wie vorstehend ausgewiesen, wird die Höhe H des Polymerisationsreaktors als der Abstand definiert, der die Basis der Wirbelschicht, eine Basis, die im Allgemeinen mit dem Wirbelgitter zusammenfällt, und die Verbindung zwischen dem ersten Volumen oder unteren Volumen und dem zweiten Volumen, das ein Entspannungsgefäß genannt wird, trennt. In dem bevorzugten Fall des Zylinders mit einer vertikalen Achse gibt H deshalb die Länge der vertikalen Seitenwand des Zylinders, die sich oberhalb der Basis der Wirbelschicht erstreckt, wieder.

[0016] Gemäß einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Höhe der Wirbelschicht (h) größer als $1,1 \times H$.

[0017] Das über dem Zylinder befestigte Entspannungsgefäß, welches die Wirbelschicht enthalten muss, hat im Prinzip einen Querschnitt, der größer als jener des Zylinders ist. Er ist vorzugsweise in Form eines Kolbens, der im Wesentlichen aus einem Rotationskegelstumpf mit einer vertikalen Achse, die mit der Achse des Zylinders zusammenfällt, besteht, wobei der Scheitelpunkt vorzugsweise mit einem Winkel zwischen 10° und 60° abwärts weist und ein Dom von im Wesentlichen Halbkugelform darüber angebracht ist. Die kleine Basis dieses Kegelstumpfs fällt mit dem oberen Ende des Zylinders des Reaktors und seine große Basis mit der Basis des Doms zusammen. Er kann auch aus einem vertikalen Zylinder bestehen, der mit dem zum Enthalten der Wirbelschicht verantwortlichen Zylinder durch eine verbindende Oberfläche in Form einer sich erweiternden Leitung angrenzend verbunden ist. In diesem Fall hat dieser Zylinder eine vertikale Achse, die mit der zum Enthalten der Wirbelschicht verantwortlichen Zylinderachse und einem Dach, das im Allgemeinen von im Wesentlichen Halbkugelform ist, zusammenfällt.

[0018] Gemäß einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Höhe der Wirbelschicht (h) derart, dass das Volumen, des durch die Wirbelschicht eingenommenen Entspannungsgefäßes mehr als 5% des Gesamtvolumens des Gefäßes, vorzugsweise mehr als 10%, bevorzugter mehr als 15%, wiedergibt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Höhe der Wirbelschicht (h) derart, dass das Volumen des durch die Wirbelschicht eingenommenen Entspannungsgefäßes weniger als 70% des Gesamtvolumens des Gefäßes, vorzugsweise weniger als 50%, bevorzugter weniger als 30%, wiedergibt.

[0019] Im Fall des Gefäßes, das aus dem Rotationskegelstumpf mit dem darüber befestigten Dom besteht, erreicht die obere Grenze der Wirbelschicht (h) vorzugsweise nicht die Höhe, die dem größten ortho-

gonalen Bereich des Gefäßes entspricht.

[0020] Diese begrenzende Höhe, die sie vorzugsweise nicht übersteigt, ist durch L_p in **Fig. 2** ausgewiesen.

[0021] Das Vorliegen von feinen Stoffen in dem Reaktor kann die Eigenschaften des Polymers durch Erhöhen des Gelgehalts des fertigen Produkts, wie Folien und aus Kunststoff hergestellte Behälter, beeinflussen. Zusätzlich können während der Polymerisation Agglomerate an der Innenwand des Reaktors, insbesondere an der Wand des Entspannungsgefäßes, gebildet werden. Die Akkumulation von feinen Stoffen und Agglomeraten an der Wand des Reaktors macht die Ablagerungen des Reaktors aus.

[0022] Um Beeinträchtigung des Arbeitens des Polymerisationssystems und der Qualität des hergestellten Polymers durch Ablagerungen im Reaktor zu verhindern, wird der Reaktor in regelmäßigen Abständen angehalten, um seine Wand zu reinigen und um die Agglomerate daraus zu entfernen. Dies kann mit Hilfe von Wasser oder Stickstoff unter Druck ausgeführt werden. Das Reinigen dieser Art verursacht das Eindringen von Gift in den Reaktor und dies zieht automatisch ein Spülen und Trocknen des Reaktors nach sich, um diese Gifte zu entfernen. Dieses Verfahren ist zeitaufwendig und ist nicht sehr ökonomisch.

[0023] Unerwarteterweise hat der Anmelder auch gefunden, dass es das erfindungsgemäße Verfahren möglich macht, die mit dem Ablagern an der Reaktorwand, insbesondere der Wand des Entspannungsgefäßes, verbundenen Probleme zu vermindern und/oder zu beseitigen.

[0024] **Fig. 2** zeigt schematisch eine Erläuterung einer Anlage zur Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Anlage schließt ein:

(i) Einen Wirbelschichtreaktor (**1**), ausgestattet mit einem Dom (**2**) und mit einem Boden, umfassend ein Wirbelgitter (**4**) und bestehend aus einem Zylinder mit einer vertikalen Seitenwand, oberhalb der eine Entlastungs- oder Entspannungskammer (**3**), befestigt oberhalb des Zylinders, montiert ist, wobei die Spitze der Kammer (**3**) den Dom (**2**) des Reaktors bildet,

(ii) eine Eintrittskammer (**9**) für ein Reaktionsgasgemisch, das unter dem Gitter (**4**) angeordnet ist und mit dem zylindrischen Teil des Reaktors (**1**) durch das Gitter (**4**) kommuniziert und

(iii) eine äußere Leitung (**5**) für den Kreislauf des Reaktionsgasgemisches, die den Dom (**2**) des Reaktors mit der Eintrittskammer (**9**) für das Reaktionsgasgemisch verbindet und einen Verdichter (**8**) und mindestens einen Wärmetauscher (**6,7**) einschließt.

[0025] Eine oder mehrere Zuführungsleitungen (**10**) für Bestandteile des Reaktionsgasgemisches, wie ein oder mehrere Olefine, beispielsweise Ethylen oder Propylen oder C_4-C_{10} - α -Olefine, ein oder mehrere vorzugsweise nicht konjugierte Diene, Wasser-

stoff, ein oder verschiedene Inertgase, wie Stickstoff oder C_1-C_6 , vorzugsweise C_2-C_5 -Alkane, können in die äußere Kreislaufleitung (**5**) an einem oder mehreren Orten entlang dieser Leitung gelangen.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) in einem Reaktor, der eine gegebenenfalls mechanisch gerührte Wirbelschicht enthält, bestehend aus einem Zylinder mit einer vertikalen Seitenwand und einer Entlastungs- oder Entspannungskammer (**3**), befestigt oberhalb des Zylinders bei einem absoluten Druck höher als der Atmosphärendruck durch kontinuierliche oder schubweise Einführung eines Katalysators in den Reaktor, kontinuierliche Einführung von Olefin(en) in ein Reaktionsgasgemisch, das durch den Reaktor in einem Aufwärtsstrom gelangt, Abführen von Polymerisationswärme durch Kühlen des zurückgeführten Reaktionsgasgemisches, Abziehen des hergestellten Polymers, ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Wirbelschicht mindestens den gesamten Zylinder mit einer vertikalen Seitenwand des Reaktors einnimmt. Die Wirbelschicht nimmt vorzugsweise mindestens teilweise das Entspannungsgefäß ein.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz besonders für Polyolefinpulver geeignet, insbesondere für linear hoch- oder niederdichtetes Polyethylen, beispielsweise von relativer Dichte im Bereich von 0,87 bis 0,97 oder für Polypropylen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere können insbesondere Pulver, entsprechend im Wesentlichen Typ B und manchmal Typen A und B, gemäß der Einteilung von D. Geldart „Gas Fluidization Technology“ veröffentlicht in „A. Wiley-Interscience Publication“ von John-Wiley & Sons (1986), Seiten 33 bis 46 sein. Die Polymere können aus Teilchen bestehen, die einen massemittleren Durchmesser im Bereich von 300 bis 2000, vorzugsweise 500 bis 1500 μm , aufweisen.

[0028] Das Verfahren zur kontinuierlichen Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) wird gewöhnlich in einem Reaktor, enthaltend eine Wirbelschicht und gegebenenfalls mechanisch gerührtes Bett, gehalten bei einem absoluten Druck P_1 , der im Bereich von 0,5 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 4 MPa, liegen kann, ausgeführt. Die Temperatur der Wirbelschicht kann bei einem Wert unterhalb des Schmelzpunktes des Polymers, beispielsweise bei einem Temperaturbereich von 30 bis 130°C, vorzugsweise 50 bis 110°C, gehalten werden. Ein Reaktionsgasgemisch gelangt durch den Reaktor mit einer Aufwärtsgeschwindigkeit, die im Bereich von 0,3 bis 1 m/s, vorzugsweise 0,4 bis 0,8 m/s liegen kann. Das Reaktionsgasgemisch kann ein oder mehrere Olefine, insbesondere C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_8 , beispielsweise Ethylen oder Propylen oder ein Gemisch von Ethylen mit mindestens einem C_3-C_{10} , vorzugsweise C_3-C_8 -Olefin, beispielsweise Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen und/oder auch mit min-

destens einem Dien, beispielsweise einem unkonjugierten Dien, enthalten. Es kann auch Wasserstoff und/oder ein Inertgas, wie Stickstoff oder ein Alkan, beispielsweise C_1 - C_6 , vorzugsweise C_2 - C_5 , zum Beispiel Pentan oder Isopentan, enthalten. Das Polymerisationsverfahren kann insbesondere gemäß dem Verfahren, beschrieben in der PCT-Patentanmeldung Nummer 94/28032, ausgeführt werden. Es kann in Gegenwart eines Katalysators, umfassend mindestens ein Übergangsmetall, das zu Gruppen **4**, **5** oder **6** des Periodensystems der Elemente (erstellt durch das Nomenclature Komitee von der „American Chemical Society“, siehe „Encyclopaedia of Inorganic Chemistry“, Herausgeber R. Bruce King, veröffentlicht von John Wiley & Sons (1994)) gehört, ausgeführt werden. Insbesondere ist es möglich, ein Katalysatorsystem vom Ziegler-Natta-Typ, einschließlich eines festen Katalysators, umfassend eine Verbindung eines Übergangsmetalls, wie jenes vorstehend erwähnt und einen Cokatalysator, umfassend eine organometallische Verbindung eines Metalls, das zu Gruppen **1**, **2** oder **3** des Periodensystems der Elemente gehört, beispielsweise eine Organoaluminiumverbindung, anzuwenden. Hochaktive Katalysatorsysteme sind bereits seit vielen Jahren bekannt und sind in der Lage, große Mengen Polymer in einem relativ kurzen Zeitraum herzustellen, mit dem Ergebnis, dass es möglich ist, die Stufe der Entfernung von in dem Polymer vorliegenden Katalysatorrückständen zu vermeiden. Diese hochaktiven Katalysatorsysteme schließen im Allgemeinen einen festen Katalysator, umfassend im Wesentlichen ein Übergangsmetall, Magnesium und Halogenatome, ein. Es ist auch möglich, einen hochaktiven Katalysator, umfassend im Wesentlichen ein Chromoxid, aktiviert durch eine Wärmebehandlung und verbunden mit einem granulären Träger, der auf einem feuerfesten Oxid basiert, anzuwenden. Das Polymerisationsverfahren ist besonders geeignet zur Anwendung mit Metallocenkatalysatoren, wie Zirkonocen, Hafnocen, Titanocen oder Chromocen oder Siliciumdioxid getragene Ziegler-Katalysatoren, die beispielsweise auf Titan oder Vanadium basieren. Beispielsweise können die Metallocenkatalysatoren durch die allgemeine Formel $(Cp)_mMR_xRly$ wiedergegeben werden, worin Cp einen substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienylring wiedergibt, M ein Übergangsmetall der Gruppe IV, V oder VI des Periodensystems der Elemente, wie Zirkonium, Titanium oder Hafnium, wiedergibt, R und R1 gleich oder verschieden, einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, der 1 bis 20 Kohlenstoffatome, ein Halogenatom oder weiteren einwertigen Liganden enthält, $m = 1$ bis 3, $x = 0$ bis 3 und $y = 0$ bis 3, mit der Maßgabe, dass die Summe von m , x und y gleich dem Oxidationszustand von M ist. Beispiele für den Katalysator vom Metallocentyp werden in EP-0129368, US5324800 und EP-0206794 gefunden. Der Katalysator kann auch ein durch eine ein Monocyclopentadienylheteroatom enthaltende Verbindung wiedergegebener Katalysator sein. Ein

solcher Katalysator wird beispielsweise in EP-0416815 und EP-0420436 offenbart. Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ, insbesondere hochaktive Katalysatoren und besonders Katalysatoren vom Metallocentyp, werden vorzugsweise auf einem porösen Träger, wie einem feuerfesten Oxid, beispielsweise Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, angewendet.

[0029] Die vorstehend erwähnten Katalysatoren oder Katalysatorsysteme können wie sie sind direkt in dem Wirbelschichtreaktor oder vorher zu Olefinprepolymer umgewandelt, insbesondere während der Prepolymerisation durch in Kontakt bringen des Katalysators oder Katalysatorsystems mit einem oder mehreren Olefinen wie jenen vorstehend erwähnten in einem flüssigen Kohlenwasserstoffmedium oder in der Gasphase, gemäß beispielsweise einem nicht kontinuierlichen oder kontinuierlichen Verfahren, das außerhalb des Wirbelschichtpolymerisationsreaktors ausgeführt wird, angewendet werden.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wurde gefunden, dass die vorliegende Erfindung besonders geeignet ist, wenn die Polymerausstoßrate höher als 50 kg/h/m^3 , vorzugsweise höher als 60 kg/h/m^3 , bevorzugter höher als 70 kg/h/m^3 ist, dies geschieht immer, wenn das Katalysatorsystem angewendet wird.

[0031] Das Verfahren ist besonders für das Herstellen von Polyolefinen in Pulverform, insbesondere von linear Kochoder niederdichtem Polyethylen mit einem relativen Dichtebereich von beispielsweise 0,87 bis 0,97 oder für Polypropylen oder von Copolymeren von Propylen mit Ethylen und/oder C_4 - C_8 -Olefinen oder elastomeren Copolymeren von Propylen mit Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem unkonjugierten Dien mit einem relativen Dichtebereich von beispielsweise 0,85 bis 0,87 geeignet.

[0032] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind zahlreich. Tatsächlich ist das Verfahren nicht nur einfach, unkompliziert und leicht auszuführen, sondern es macht es auch möglich, den Ausstoß an Polymeren beträchtlich zu erhöhen. Aufgrund des neuen Verfahrens ist es nun möglich, die vorliegenden Anlagen einfach und kostengünstig ohne Verändern ihres Aufbaus von ihren Engpässen zu befreien.

[0033] Zusätzlich hat der Anmelder unerwarteterweise gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren das Mitreißen von Polymerteilchen aus dem Reaktor vermindert. Diese Verbesserung ergibt einen neuen Vorteil des vorliegenden Verfahrens aufgrund dessen, dass es nun möglich ist, ohne Erhöhen von Geschwindigkeiten des Reaktionsgasgemisches zu arbeiten, welche höher als jene sind, die früher angewendet wurden.

[0034] Die nachstehenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

Beispiele

[0035] Eine Gasphasencopolymerisation von Ethylen mit 1-Buten wird in einer Apparatur, die diagram-

martig in **Fig. 2** gezeigt wurde, ausgeführt.

[0036] Der Wirbelschichtreaktor besteht deshalb aus einem Zylinder mit einer vertikalen Seitenwand, die oberhalb einer Entlastungs- oder Entspannungskammer (**3**) befestigt ist, oberhalb der der Zylinder befestigt ist. Er hat die nachstehenden Eigenschaften

- Innendurchmesser des Zylinders (**1**) 5 m
- Höhe H des Zylinders 20 m
- Volumen des Zylinders 393 m³
- Innendurchmesser der Entspannungskammer (**3**) bei einer Höhe Lp 8,66 m
- Höhe Lp 28,61 m
- Höhe des Entspannungsgefäßes 12,94 m
- Gesamtvolumen des Entspannungsgefäßes 403 m³
- Volumen des Entspannungsgefäßes unter der Höhe Lp 338 m³
- Volumen des Entspannungsgefäßes oberhalb der Höhe Lp (Spitze) 65 m³

[0037] An seinem Boden hat der Reaktor ein Wirbelschichtgitter (**4**), oberhalb dem sich fluidisiert eine Copolymerschicht von Ethylen und von 1-Buten befindet, welche eine relative Dichte von 0,950 aufweist, in Form eines Pulvers, das aus Teilchen besteht, die einen massemittleren Durchmesser von 750 µm aufweisen, wobei 90 Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 300 bis 1200 µm aufweisen. Die scheinbare Dichte des fluidisierten Pulvers ist 300 kg/m³.

[0038] Das Reaktionsgasgemisch gelangt durch die Wirbelschicht bei einem Absolutdruck von 2 MPa mit einer Aufwärtsgeschwindigkeit von 0,6 m/s bei einer Temperatur von 92°C. Es enthält auf das Volumen 30% Ethylen, 1% 1-Buten, 25% Wasserstoff und 44% Stickstoff.

[0039] Ein Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ, umfassend Titan-, Magnesium- und Halogenatome, wird in Form eines Prepolymers in einer mit Beispiel 1 von dem Französischen Patent Nummer 2 405 961 identischen Weise hergestellt. Es wird schubweise in den Reaktor über die Eingangsleitung (**11**) eingeführt.

Beispiel C1

[0040] Nach einer Anfahrstufe, in der die Schicht allmählich erhöht wird, wird die Schicht bei der Höhe von 17 m stabilisiert, was einem Wirbelschichtvolumen von 334 m³ entspricht.

[0041] Bei diesen Bedingungen werden 21,5 Tonnen/Stunden (Ausstoßgeschwindigkeit 64 kg/h/m³) Copolymer aus Ethylen und 1-Buten in Form eines Pulvers hergestellt, das die vorstehend erwähnten Eigenschaften aufweist.

[0042] Der Polymerausstoß wird dann ansteigend durch Verändern von 21,5 auf 33,2 Tonnen/Stunde über einen Zeitraum von 8 Stunden erhöht, während das Wirbelschichtvolumen und folglich die Wirbelschichthöhe von 17 m konstant gehalten werden. Das Auftreten von heißen Flecken und die Erzeu-

gung von Krusten wird dann beobachtet, was zum Anhalten des Reaktors führt.

[0043] Das einzige Mittel des Vermeidens von Agglomeraten ist die Beschränkung des Ausstoßes von Polymer auf ungefähr 23 Tonnen/Stunden (Ausstoßgeschwindigkeit 69 kg/h/m³).

Beispiel 2

[0044] Nach einer Anfahrstufe, in der die Schicht allmählich erhöht wird, wird die Schicht bei der Höhe von 20 m stabilisiert, was einem Wirbelschichtvolumen von 393 m³ entspricht.

[0045] In diesen Bedingungen werden 25 Tonnen/Stunden (Ausstoßgeschwindigkeit 64 kg/h/m³) von Copolymer aus Ethylen und 1-Buten in Form eines Pulvers, das die vorstehend erwähnten Eigenschaften aufweist, hergestellt.

[0046] Im Gegensatz zu den berechtigten Befürchtungen, welche bezüglich des Abziehens der Teilchen aus dem Reaktor vorliegen können, wurde somit kein Ablagerungsproblem erhalten. Auch nicht die letzte Erhöhung der Konzentration an feinen Teilchen wurde in der äußeren Kreislaufleitung (**5**) beobachtet, wenn mit Beispiel C1 verglichen.

[0047] Der Polymerausstoß wird nun zunehmend durch Verändern von **25** auf **39** Tonnen/Stunden über einen Zeitraum von **8** erhöht, während das Wirbelschichtvolumen und folglich seine Wirbelschichthöhe von 20 m konstant gehalten werden. Das Auftreten von Agglomeraten wird dann beobachtet, wodurch es notwendig wird, den Polymerausstoß auf ungefähr **29** Tonnen/Stunde (Ausstoßgeschwindigkeit 74 kg/h/m³) zu begrenzen.

Beispiel 3

[0048] Nach einer Anfahrstufe, in der die Schicht allmählich erhöht wird, wird die Schicht bei der Höhe von 23 m stabilisiert, das heißt 3 m in dem Entspannungsgefäß, was einem Wirbelschichtvolumen von 468 m³ entspricht, das heißt ein Volumen, das 75 m³ des Entspannungsgefäßes einnimmt.

[0049] Bei diesen Bedingungen werden **30** Tonnen/Stunden (Ausstoßgeschwindigkeit 64 kg/h/m³) von Copolymer aus Ethylen und 1-Buten in Form eines Pulvers hergestellt, das die vorstehend erwähnten Eigenschaften aufweist.

[0050] Im Gegensatz zu den berechtigten Befürchtungen, welche das Mitreißen der Teilchen aus dem Reaktor betreffen können, wurde kein Ablagerungsproblem gefunden. Auch nicht die mindeste Erhöhung der Konzentration von feinen Teilchen wurde in der äußeren Kreislaufleitung (**5**) im Vergleich mit Beispiel C1 beobachtet. Außerdem hat die anschließende Untersuchung des allgemeinen Zustandes der Austauscher (**6,7**), die an der äußeren Kreislaufleitung (**5**) angeordnet sind, gezeigt, dass diese Austauscher einem kleineren Ablagerungsgrad im Fall von Beispiel **3** unterlagen, wenn mit den anderen zwei

Beispielen verglichen wurde.

[0051] Der Polymerausstoß wird nun durch Verändern von **30** auf 46,5 Tonnen/Stunde (Ausstoßgeschwindigkeit 99 kg/h/m^3) über einen Zeitraum von 8 Stunden ansteigend erhöht, während die Wirbelschicht und folglich diese Wirbelschichthöhe von 23 m konstant gehalten werden. Dies findet ohne das mindeste Problem statt, weder das Vorliegen von heißen Flecken, noch das Auftreten von Krusten wurde beobachtet und dies ermöglicht es, die Polymerisation unter Halten dieser Arbeitsbedingungen fortzusetzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gasphasenpolymerisation in einem Wirbelschichtreaktor, bestehend aus einem ersten Volumen, welches ein Zylinder mit einer vertikalen Achse der Höhe H ist, oberhalb dem ein zweites Volumen befestigt ist, üblicherweise ein Entspannungsgefäß genannt, angrenzend an das erste Volumen, dessen Umhüllung (Wand) auch aus mindestens einer durch Rotation um die gleiche vertikale Achse, die als Drehachse bekannt ist, eines geradlinigen und/oder gekrümmten Segments erzeugten Drehfläche besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Höhe der Wirbelschicht (h) größer als $1,05 \times H$ ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein oder mehrere olefinische Monomere, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen oder 1-Octen, polymerisiert werden.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Höhe der Wirbelschicht (h) größer als $1,1 \times H$ ist.

4. Verfahren zur kontinuierlichen Gasphasenpolymerisation von Olefin(en) in einem Reaktor, enthaltend eine gegebenenfalls mechanisch gerührte Wirbelschicht, bestehend aus einem Zylinder mit einer vertikalen Seitenwand und einer Entlastungs- oder Entspannungskammer (**3**), befestigt oberhalb des Zylinders, bei einem absoluten Druck höher als der Atmosphärendruck, durch kontinuierliche oder schubweise Einführung eines Katalysators in den Reaktor, kontinuierliche Einführung von Olefin(en) in ein Reaktionsgasgemisch, das in einem Aufwärtsstrom durch den Reaktor gelangt, Abführen von Polymerisationswärme durch Kühlen des zurückgeführten Reaktionsgasgemisches, Abziehen des hergestellten Polymers, ein Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Höhe der Wirbelschicht (h) größer als $1,05 \times H$ ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Polymerisation mit einer Polymerausstoßrate höher als 50 kg/h/m^3 , vorzugsweise höher als 60 kg/h/m^3 , bevorzugter höher als 70 kg/h/m^3 stattfindet.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

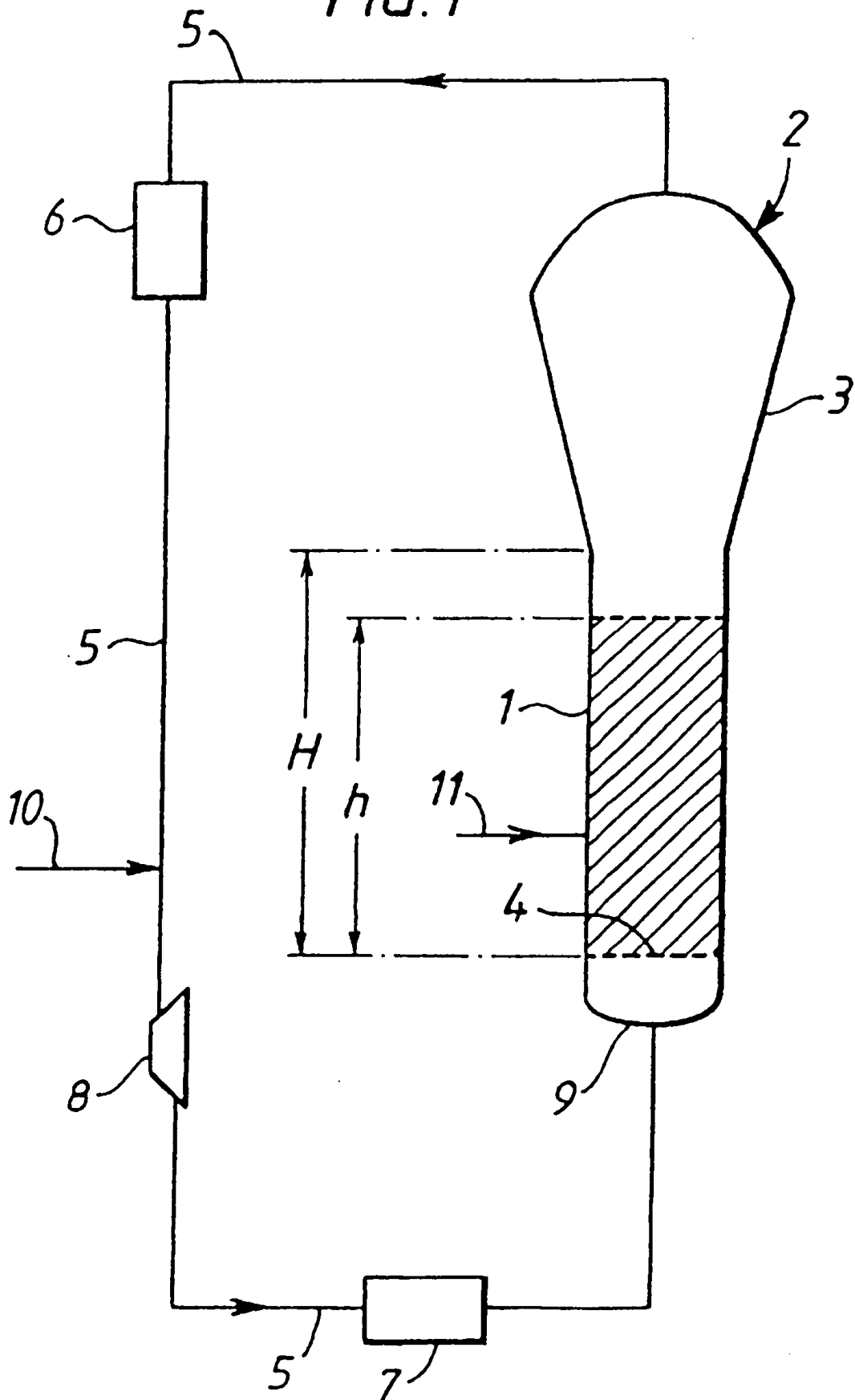


FIG. 2

