



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 576 T2 2006.06.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 419 185 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 576.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/03206**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 749 011.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/008469**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **30.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 10/02 (2006.01)**

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01430020 17.07.2001 EP

(73) Patentinhaber:

Innovene Europe Ltd., Staines, Middlesex, GB

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

BENAZOUZZ, Gacem, Edinburgh EH3 6RL, GB;

COURONNE, Claire, F-13500 Martigues, FR;

HUCHETTE, Sebastien, F-13500 Martigues, FR;

LEANEY, Patrick, F-13320 Bouc Bel Air, FR;

MEALARES, Christel Marie-Claude, F-13500

Martigues, FR; MORTEROL, Frederic Robert Marie

Michel, F-13960 Sausset-Les Pins, FR; VIGUIER,

Renaud, F-34200 Sete, FR

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR POLYMERISATIONSKONTROLLE**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein kontinuierliches Verfahren zur Kontrolle der Gasphasencopolymerisation von Olefinen in einem Fließbettreaktor. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren für die kontinuierliche Gasphasen-(Co)polymerisation von Olefinen in einem Fließbettreaktor in der Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, worin die Dichte der Polymerpulverteilchen, die den Reaktor verlassen, durch die Kontrolle der Teilchengrößenverteilung des Polymerisationskatalysators konstant gehalten wird. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenso auf ein Verfahren zur Kontrolle der Teilchengrößenverteilung des Polymerisationskatalysators, um die Produktion eines Polymerpulvers mit konstanter Dichte während der kontinuierlichen Gasphasen-(Co)polymerisation von Olefinen in einem Fließbettreaktor zu erreichen.

[0002] Verfahren für die Copolymerisation von Olefinen in der Gasphase sind in der Technik allgemein bekannt. Solche Verfahren können zum Beispiel durch die Einführung des gasförmigen Monomers und Comonomers in ein gerührtes und/oder Gasfließbett, das Polyolefin und einen Katalysator für die Polymerisation umfaßt, durchgeführt werden.

[0003] Bei der Gasfließbettpolymerisation von Olefinen wird die Polymerisation in einem Fließbettreaktor durchgeführt, worin ein Bett aus Polymerteilchen mittels eines aufsteigenden Gasstroms, der gasförmiges Reaktionsmonomer umfaßt, in einem fließenden Zustand gehalten wird. Der Beginn einer solchen Polymerisation nutzt im allgemeinen ein Bett aus Polymerteilchen, ähnlich dem Polymer, das hergestellt werden soll. Im Verlauf der Polymerisation wird durch die katalytische Polymerisation des Monomers frisches Polymer erzeugt, und das Polymerprodukt wird abgezogen, um das Bett bei einem mehr oder weniger konstanten Volumen zu halten. Ein industriell günstiges Verfahren nutzt ein Fluidisiergitter, um das Fluidisiergas in dem Bett zu verteilen, und als ein Träger für das Bett zu dienen, wenn die Gaszufuhr abgeschnitten wird. Das hergestellte Polymer wird im allgemeinen aus dem Reaktor mittels eines Entladungskanals, der im unteren Teil des Reaktors nahe dem Fluidisiergitter angeordnet ist, abgezogen. Das Fließbett besteht aus einem Bett aus wachsenden Polymerteilchen. Dieses Bett wird durch den kontinuierlichen Aufwärtsstrom eines Fluidisiergases vom Boden des Reaktors in einem fließenden Zustand gehalten.

[0004] Die Polymerisation von Olefinen ist eine exotherme Reaktion und es ist daher notwendig, Mittel zur Kühlung des Bettes bereitzustellen, um die Wärme von der Polymerisation zu entfernen. In der Abwesenheit einer solchen Kühlung würde die Temperatur des Bettes steigen und beispielsweise wird der

Katalysator inaktiv oder das Bett beginnt zu kondensieren. Bei der Fließbettpolymerisation von Olefinen besteht das bevorzugte Verfahren zur Entfernung der Wärme von der Polymerisation darin, dem Polymerisationsreaktor ein Gas zuzuführen, das Fluidisiergas, das bei einer niedrigeren Temperatur vorliegt als die gewünschte Polymerisationstemperatur, das Gas durch das Fließbett zu führen, um die Polymerisationswärme abzuführen, das Gas aus dem Reaktor zu entfernen und es durch die Führung durch einen externen Wärmeaustauscher zu kühlen und es in das Bett zurückzuführen. Die Temperatur des Rückführungsgases kann in dem Wärmeaustauscher eingestellt werden, um das Fließbett bei der gewünschten Polymerisationstemperatur zu halten. In diesem Verfahren der Polymerisation von alpha-Olefinen umfaßt das Rückführungsgas im allgemeinen die Monomer- und Comonomerolefine, gegebenenfalls zusammen mit beispielsweise einem inerten Verdünnungsmittelgas wie Stickstoff oder einem gasförmigen Kettenübertragungsmittel wie Wasserstoff. Daher dient das Rückführungsgas zur Zufuhr des Monomers in das Bett, zur Fluidisierung des Bettes und zur Aufrechterhaltung des Bettes bei der gewünschten Temperatur. Monomere, die durch die Polymerisationsreaktion verbraucht werden, werden normalerweise durch die Zugabe von Zusatzgas oder -flüssigkeit in die Polymerisationszone oder die Reaktionsschleife ersetzt.

[0005] Ein Gasfließbettpolymerisationsreaktor wird typischerweise kontrolliert, um einen gewünschten Schmelzindex und eine Dichte für das Polymer bei einer optimalen Produktion und Temperatur zu erreichen.

[0006] Die Anmelder haben nunmehr herausgefunden, daß die Verwendung von strikteren Verfahrensdurchführungsbedingungen oder neuen Polymerisationskatalysatorsystemen hinsichtlich die Dichtekontrolle des erzeugten Polymers, insbesondere bei Polymerisationsverfahren mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute, Probleme verursachen kann. Die Anmelder glauben, daß die Kontrolle der Teilchengrößenverteilung des Polymerisationskatalysators das Problem der Kontrolle der Dichte erfolgreich lösen kann.

[0007] Obgleich bekannt ist, daß ein Fließbett gutes Mischen der Feststoffe und eine gute Wärmeübertragung sicherstellt, ist herausgefunden worden, daß die Kontrolle der Teilchengrößenverteilung des Polymerisationskatalysators der Schlüssel für den Erhalt gleichmäßiger Produkteigenschaften, insbesondere der Dichte des Polymers, ist.

[0008] Die Polymersintertemperatur variiert mit den Polymereigenschaften und ist insbesondere hinsichtlich der Dichte empfindlich. Es ist herausgefunden worden, daß die Verbesserung, die durch diese Erfindung bei der Kontrolle der Polymerdichte, die sofort bei irgendeinem Punkt in der Polymerisationszone

erzeugt wird, besonders bei der Vermeidung des Auftretens von Materialien, die außerhalb der Beschreibung liegen, signifikant ist.

[0009] Daher wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Kontrolle der Dichte der Polymerpulverteilchen, die den Reaktor verlassen, bereitgestellt, wobei diese Polymerpulverteilchen in einem kontinuierlichen Gasphasen(co)polymerisationsverfahren für Olefine in einem einzelnen Fließbettreaktor gebildet werden, wobei das (Co)polymerisationsverfahren:

1. den Abzug aus dem Reaktor eines heißen Rückführungsstroms, der ein Hauptmonomer und zumindest einen anderen nicht umgesetzten Reaktanten umfaßt;
2. das Kühlen eines Teils oder des gesamten Rückführungsstroms, der aus dem Reaktor abgezogen wurde; und
3. die Rückführung eines Teils oder des gesamten gekühlten Rückführungsstroms, der das Hauptmonomer und den/die nicht umgesetzten Reaktanten umfaßt, durch die Polymerisationszone in dem Reaktor in der Gegenwart eines Polymerisationskatalysators unter reaktiven Bedingungen, umfaßt;

dadurch gekennzeichnet, daß die Dichte der Polymerpulverteilchen durch die Aufrechterhaltung der Teilchengrößenverteilung SPAN des Polymerisationskatalysators oder seines Trägers unter 1,6 konstant gehalten wird.

[0010] Es ist eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, das obige Kontrollverfahren zu erreichen, um einen konstanten Schmelzindex der hergestellten Polymerteilchen zu erreichen.

[0011] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenso auf eine kontinuierliche Gasphasen(co)polymerisation von Olefinen in einem Fließbettreaktor in der Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, worin die Dichte der Polymerpulverteilchen, die den Reaktor verlassen, durch die Kontrolle der Teilchengrößenverteilung des Polymerisationskatalysators oder seines Trägers, konstant gehalten wird.

[0012] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ferner auf ein Verfahren zur Kontrolle der Teilchengrößenverteilung eines Polymerisationskatalysators, um die Herstellung eines Polymerpulverteilchens mit konstanter Dichte während der kontinuierlichen Gasphasen(co)polymerisation von Olefinen in einem Fließbettreaktor zu erreichen.

[0013] Für den Zweck der vorliegenden Erfindung und die anhängenden Ansprüche bedeutet eine konstante Dichte der hergestellten Polymerpulverteilchen, daß

- mehr als 99 % der Teilchen

- bevorzugt mehr als 99,5 % der Teilchen
- stärker bevorzugt mehr als 99,9 % der Teilchen

[0014] Dichten im Bereich von

- plus oder minus 2,5 g/dm³
- bevorzugt plus oder minus 2 g/dm³ um die durchschnittliche Dichte der Polymerpulverteilchen, die das Bett bilden, aufweisen.

[0015] Die Dichte kann gemäß ISO 1872/1-1993 gemessen werden.

[0016] Für den Zweck der vorliegenden Erfindung und die anhängenden Ansprüche bedeutet die Teilchengrößenverteilung SPAN des Polymerisationskatalysators das Verhältnis der Differenz zwischen dem Durchmesser, der 90 % der Gesamtverteilung entspricht, und dem Durchmesser, der 10 % der Gesamtverteilung entspricht, zu dem durchschnittlichen Durchmesser der Verteilung.

$$\text{SPAN} = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$$

[0017] Die SPAN kann gemäß ISO 9276-1 gemessen werden.

[0018] Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die SPAN unter 1,6, bevorzugt unter 1,5, stärker bevorzugt unter 1,4.

[0019] Für den Zweck der vorliegenden Erfindung und die anhängenden Ansprüche bedeutet Polymerisationszone die Reaktionszone, die aus dem Fließbett (wo die meisten Feststoffe normalerweise gut vermischt sind) und (sofern vorhanden) dem Bereich über dem Fließbett besteht, das aus der Pulvertrennungszone und/oder der Geschwindigkeitsverringerszone (wo die Feststoffe normalerweise weniger gut gemischt sein können) besteht.

[0020] Der heiße Rückführungsstrom, der von dem Reaktor abgezogen wird, umfaßt nicht umgesetzte gasförmige (Co)monomere und gegebenenfalls inerte Kohlenwasserstoffe, Inertgase wie Stickstoff, Reaktionsaktivatoren oder – moderatoren wie Wasserstoff sowie mitgeführte Katalysator- und/oder Polymerteilchen.

[0021] Der gekühlte rückgeführte Strom, der in den Reaktor eingespeist wird, umfaßt zusätzlich Zusatzreaktanten (gasförmig oder flüssig), um die Reaktanten, die in der Polymerisationszone polymerisiert wurden, zu ersetzen.

[0022] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist besonders zur Herstellung von Polymeren in kontinuierlichen Gasfließbettverfahren geeignet.

[0023] Veranschaulichende Polymere, die gemäß der Erfindung hergestellt werden können, umfassen

die folgenden:

SBR (Polymer von Butadien, das mit Styrol copolymerisiert wurde)

ABS (Polymer von Acrylnitril, Butadien und Styrol)

Nitril (Polymer von Butadien, das mit Acrylnitril copolymerisiert wurde)

Butyl (Polymer von Isobutylen, das mit Isopren copolymerisiert wurde)

EPR (Polymer von Ethylen mit Propylen)

EPDM (Polymer von Ethylen, das mit Propylen und einem Dien wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen copolymerisiert wurde)

[0024] Copolymer von Ethylen und Vinyltrimethoxysilan, Copolymer von Ethylen und einem oder mehreren von Acrylnitril, Maleinsäureester, Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureestern und dergleichen.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung ist das Polymer ein Polyolefin, bevorzugt Copolymere von Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten. Bevorzugte alpha-Olefine, die in Kombination mit Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind die mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen. Kleine Mengen an alpha-Olefinen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel 9 bis 40 Kohlenstoffatomen (z. B. konjugiertes Dien) können wünschenswerterweise eingesetzt werden. Daher ist es möglich Copolymere von Ethylen und/oder Propylen und/oder Buten mit ein oder mehreren C₄-C₈-alpha-Olefinen herzustellen. Die bevorzugten alpha-Olefine sind But-1-en, Pent-1-en, Nex-1-en, 4-Methyl-pent-1-en (4MP-1), Oct-1-en und Butadien. Beispiele für höhere Olefine, die mit dem primären Ethylen- und/oder Propylenmonomer copolymerisiert werden können, oder als teilweiser Ersatz für das C₄-C₈-Monomer, sind Dec-1-en und Ethylidennorbornen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft das Verfahren der vorliegenden Erfindung bevorzugt die Herstellung von Polyolefinen in der Gasphase durch die Copolymerisation von Ethylen mit But-1-en und/oder Hex-1-en und/oder 4MP-1.

[0026] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann zur Herstellung einer breiten Vielzahl an Polymerprodukten verwendet werden, zum Beispiel Polypropylen, linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), basierend auf Copolymeren von Ethylen mit But-1-en, 4-Methyl-pent-1-en oder Hex-1-en, und Polyethylen hoher Dichte (HDPE), die zum Beispiel Copolymere von Ethylen mit einem kleinen Anteil von höheren alpha-Olefinen, zum Beispiel But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en sind.

[0027] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist besonders für die Herstellung von Copolymeren von Ethylen, die eine Dichte zwischen 0,880 und 0,925 g/cm³ zeigen, nützlich.

[0028] Wenn Flüssigkeit aus dem gasförmigen Rückführungsstrom kondensiert, kann diese ein kondensierbares Monomer, zum Beispiel But-1-en, Hex-1-en, 4-Methyl-pent-1-en oder Octen, das als ein Comonomer verwendet wird, und/oder eine gegebenenfalls inerte kondensierbare Flüssigkeit, zum Beispiel Kohlenwasserstoff(e), wie C₄-C₈-Alkan(e) oder -Cycloalkan(e), insbesondere Butan, Pentan oder Hexan, sein.

[0029] Das Verfahren ist besonders für die Polymerisation von Olefinen bei einem absoluten Druck zwischen 0,5 und 6 MPa und bei einer Temperatur zwischen 30 °C und 130 °C geeignet. Beispielsweise liegt die Temperatur bei der LLDPE-Herstellung geeigneterweise zwischen 75 und 100 °C und für HDPE liegt die Temperatur normalerweise bei 80 bis 115 °C, was von der Aktivität des verwendeten Katalysators und den gewünschten Polymereigenschaften abhängt.

[0030] Die Polymerisation wird bevorzugt kontinuierlich in einem vertikalen Fließbettreaktor gemäß an sich bekannter Verfahren und in Ausrüstung, wie der, die in der europäischen Patentanmeldung EP-0 855 411, dem französischen Patent Nr. 2,207,145 oder dem französischen Patent Nr. 2,335,526 beschrieben wird, durchgeführt. Das Verfahren der Erfindung ist besonders gut für sehr große Reaktoren im Industriemaßstab geeignet.

[0031] Die Polymerisationsreaktion kann in Gegenwart eines Katalysatorsystems vom Ziegler-Natta-Typ durchgeführt werden, das aus einem Feststoffkatalysator, der im wesentlichen eine Verbindung aus einem Übergangsmetall umfaßt, und aus einem Cokatalysator, der eine organische Verbindung aus einem Metall umfaßt (d. h., eine organometallische Verbindung, zum Beispiel eine Alkylaluminiumverbindung) besteht. Hoch aktive Katalysatorsysteme sind bereits seit vielen Jahren bekannt und diese sind fähig, große Mengen Polymer in relativ kurzer Zeit zu erzeugen, und machen es daher möglich, das der Schritt der Entfernung von Katalysatorrückständen aus dem Polymer vermieden werden kann. Diese hoch-aktiven Katalysatorsysteme umfassen im allgemeinen einen festen Katalysator, der im wesentlichen aus Übergangsmetall-, Magnesium- und Halogenatomen besteht. Das Verfahren ist ebenso für die Verwendung mit Ziegler-Katalysatoren, getragen auf Siliciumdioxid, geeignet. Das Verfahren ist im Hinblick auf die besondere Affinität und Reaktivität, auf die man bei Comonomeren und Wasserstoff stößt, ebenso insbesondere für die Verwendung mit Metallocenkatalysatoren geeignet. Das Verfahren kann ebenso vorteilhafterweise mit Eisen und/oder Kobalt-Komplex-Katalysatoren eingesetzt werden, zum Beispiel denen, die in WO 98/27124 oder in WO 99/12981 offenbart werden. Es ist ebenso möglich einen hoch aktiven Katalysator zu verwenden, der im wesentlichen

aus einem Chromoxid, aktiviert durch eine Wärmebehandlung und verbunden mit einem granulären Träger, basierend auf einem feuerfesten Oxid, besteht.

[0032] Der Katalysator kann geeigneterweise in Form eines Präpolymerpulvers eingesetzt werden, das zuvor während eines Präpolymerisationsstadiums mit Hilfe eines Katalysators wie oben beschrieben, hergestellt wurde. Die Präpolymerisation kann durch irgendein geeignetes Verfahren durchgeführt werden, zum Beispiel durch Polymerisation in einem flüssigen Kohlenwasserstoffverdünnungsmittel oder in der Gasphase unter Verwendung eines diskontinuierlichen Verfahrens, eines halb-kontinuierlichen Verfahrens oder eines kontinuierlichen Verfahrens.

[0033] Katalysatoren, die geeigneterweise auch in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind nicht getragene flüssige Katalysatoren. In dieser speziellen Ausführungsform wird die SPAN eher auf der Basis des Katalysatortröpfchendurchmessers als anhand der Katalysatorteilchen an sich berechnet.

[0034] Der Fachmann ist in der Lage, die Dichte, den Schmelzindex und auch die Sintertemperatur des Polymers, das hergestellt wird, aus einem bekannten Katalysatorsystem und Reaktionsbedingungen zu berechnen.

[0035] Die Gegenwart in dem Endprodukt von kleinen Mengen Material, das signifikant andere Eigenschaften als das gewünschte hat, kann einen inakzeptablen Einfluß auf den Verlauf des Verfahrens haben. Beispielsweise kann die Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren eine Fraktion an Polymerteilchen erzeugen, deren Dichte kleiner als das 0,98fache derer mit der durchschnittlichen Dichte des Polymers ist.

[0036] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung der Geschwindigkeit und Sicherheit in Verbindung mit den Inbetriebnahmen und Stufenübergängen. Bei der Änderung der Stufe können die Zusammensetzungen der Monomere und Wasserstoff und die Produkteigenschaften sich kontinuierlich ändern, die Absorptionsmenge an Monomeren in dem Polymer wird sich zusätzlich durch die Änderung der Produkteigenschaften (hauptsächlich der Dichte) und der Gaszusammensetzung ändern. Die Kontrolle der SPAN innerhalb der eng vorbestimmten Grenzen macht es möglich, die Geschwindigkeit der Inbetriebnahmen und Übergänge zu verbessern und die Herstellung von breit spezifiziertem Material zu minimieren.

[0037] Die folgenden Beispiele werden die vorliegende Erfindung veranschaulichen.

Vergleichsbeispiel 1

[0038] Das Verfahren wird in einem Fließbettgasphasenpolymerisationsreaktor, der aus einem vertikalen Zylinder mit einem Durchmesser von 0,75 m und einer Höhe von 5 m besteht und von einer Geschwindigkeitsverringerkammer umgeben ist, durchgeführt. In seinem unteren Teil ist der Reaktor mit einem Fluidisiergitter und einer externen Leitung für Rückführungsgas ausgestattet, die den oberen Teil der Geschwindigkeitsverringerkammer mit dem unteren Teil des Reaktors verbindet, angeordnet unter dem Fluidisiergitter. Die Gasrückführungsleitung ist mit einem Kompressor und mit einem Wärmeübertragungsmittel ausgestattet. In die Gasrückführungsleitung öffnen sich insbesondere die Einspeisungsleitungen für Ethylen, 1-Buten, Wasserstoff und Stickstoff, die die Hauptbestandteile für das Gasreaktionsgemisch, das durch das Fließbett läuft, darstellen.

[0039] Über dem Fluidisiergitter enthält der Reaktor ein Fließbett, das aus einem linearen Polyethylenpulver niedriger Dichte besteht. Das Gasreaktionsgemisch, das Ethylen (1,2 MPa), 1-Hexen (0,0048 MPa), Wasserstoff (0,00348 MPa), Petan (0,2 MPa) und Stickstoff besteht, und andere geringe Komponenten enthält, läuft durch das Fließbett bei einem Druck von 2,4 MPa, bei 80 °C und mit einer Aufwärtsfließgeschwindigkeit von 0,4 m/s.

[0040] Der Polymerisationsreaktor wird mit drei Sätzen Wandtemperaturindikatoren bei 0,5 m, 1,0 m und 1,5 m über dem Fluidisiergitter ausgestattet.

[0041] Der verwendete Katalysator ist ein Metallocenkatalysator, der gemäß Beispiel 17 aus WO 98/27119 hergestellt wurde. Die Teilchengrößenverteilung des Trägers ist durch eine SPAN über 1,6 gekennzeichnet.

[0042] Es wird Katalysator bei einer Geschwindigkeit von 40 g/h injiziert. Unter diesen Bedingungen (80 °C, 2,4 MPa, 0,4 m/s) wird ein lineares Polyethylen niedriger Dichte mit einer Dichte von 0,918, einem Schmelzindex vom 1,3 g/10 Minuten unter einer Last von 2,16 kg bei 190 °C bei einem Output, der sich bei 120 kg/h einen Tag nach dem Beginn der Reaktion stabilisiert, hergestellt. Es wird angemerkt, daß es notwendig ist, das Hexen- zu Ethylen-Einspeisungsgeschwindigkeitsverhältnis auf 0,14 kg Hexen pro kg Ethylen zu erhöhen, um das Produkt in der obigen Spezifikation zu erhalten. 36 Stunden nach der anfänglichen Reaktion erscheinen kleine Agglomerate: diese haben eine unregelmäßige Form und wenige cm Durchmesser. Sie werden durch ein gesintertes Pulver gebildet und ihre Zusammensetzung unterscheidet sich stark von der des Bettes: ihre Dichte beträgt 0,914, Schmelzindex 0,5 g/10 Minuten unter einer Last von 2,16 kg bei 190 °C. Wird der Durchlauf

fortgesetzt, steigt die Menge an Agglomeraten auf ein solches Niveau, das die Produktentfernung blockiert wird. Die Steigerung der Agglomerate wird durch die Tatsache offensichtlich, daß die Menge an groben Teilchen über 1600 µm über 25 Gew.-% steigt. Letztendlich wird der Durchlauf durch die Defluidisierung des Bettes, die durch die Anhäufung von Agglomeraten auf dem Gitter hervorgerufen wird, gestoppt. Die Reaktorabschaltung wird nötig, um die großen Agglomerate, die sich auf dem Gitter abgesetzt haben, zu entfernen.

[0043] Die Analyse des Pulvers zeigt 7 % Fraktionen unter 300 µm, deren Dichte 0,91 beträgt.

Beispiel 2

[0044] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer daß die Teilchengrößenverteilung des Trägers durch eine SPAN unter 1,4 gekennzeichnet ist.

[0045] Es wird Katalysator bei einer Geschwindigkeit von 80 g/h injiziert. Unter diesen Bedingungen (80 °C, 2,4 MPa, 0,4 m/s) wird ein lineares Polyethylen niedriger Dichte mit einer Dichte von 0,918, einem Schmelzindex von 1,3 g/10 Minuten unter einer Last von 2,16 kg bei 190 °C bei einem Output, der sich bei 250 kg/h anderthalb Tage nach dem Beginn der Reaktion stabilisiert, hergestellt. Es wird angemerkt, daß das Hexen- zu Ethylen-Einspeisungsgeschwindigkeitsverhältnis, das erforderlich ist, um das Produkt in der obigen Spezifikation zu erhalten, nur 0,115 kg Hexen pro kg Ethylen beträgt. Der Ablauf des Verfahrens ist äußerst reibungslos ohne jegliche Agglomerate. Die Pulveranalyse zeigt, daß die Pulverfraktion unter 300 µm kleiner als 3 % ist und daß ihre Dichte über 0,916 liegt. Die grobe Teilchenfraktion über 1600 µm ist kleiner als 2 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kontrolle der Dichte der Polymerpulverteilchen, die den Reaktor verlassen, wobei diese Polymerpulverteilchen in einem kontinuierlichen Gasphasen-(Co)polymerisationsverfahren für Olefin(e) in einem einzelnen Fließbettreaktor gebildet werden, wobei das (Co)polymerisationsverfahren den Abzug aus dem Reaktor eines heißen Rückführungsstroms, der ein Hauptmonomer und zumindest einen anderen nicht umgesetzten Reaktanten umfaßt; das Kühlen eines Teils oder des gesamten Rückführungsstroms, der aus dem Reaktor abgezogen wurde; und die Rückführung eines Teils oder des gesamten gekühlten Rückführungsstroms, der das Hauptmonomer und den/die nicht umgesetzten Reaktanten umfaßt, durch die Polymerisationszone in dem Reaktor in der Gegenwart eines Polymerisationskatalysators unter reaktiven Bedingungen, umfaßt; **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dichte der Polymerpulverteilchen durch die Aufrechterhaltung

der Teilchengrößenverteilung SPAN des Polymerisationskatalysators oder seines Trägers unter 1,6 konstant gehalten wird; und wobei mehr als 99 % der Polymerpulverteilchen, die den Reaktor verlassen, Dichten im Bereich von plus bis minus 2,5 g/dm³ um die durchschnittliche Dichte der Polymerpulverteilchen, die das Bett bilden, aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die SPAN unter 1,5, bevorzugt unter 1,4 gehalten wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Hauptmonomer Ethylen oder Propylen ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Hauptmonomer Ethylen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das hergestellte Polymer ein Copolymer von Ethylen ist, das eine Dichte zwischen 0,880 und 0,925 g/cm³ zeigt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polymerisationskatalysator ein Metallocen- oder ein Phillips-Chrom-Katalysator ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Polymerisationskatalysator ein Metallocen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen