



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 061 425 A1 2009.06.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 061 425.4

(22) Anmeldetag: 10.12.2008

(43) Offenlegungstag: 18.06.2009

(51) Int Cl.⁸: C08F 2/34 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2007-320165 11.12.2007 JP

(71) Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

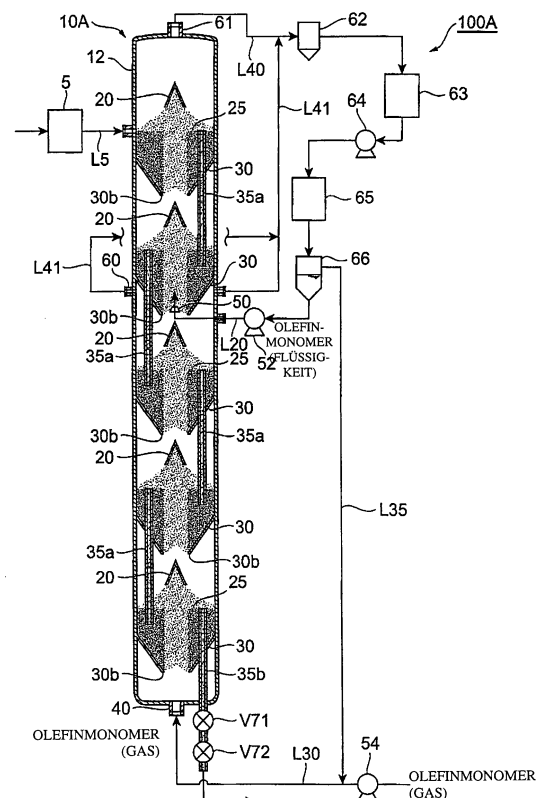
(72) Erfinder:

Sato, Hideki, Ichihara-shi, Chiba, JP; Ogawa, Hiroyuki, Ichihara-shi, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Olefinpolymerisationsreaktor, Polyolefinherstellungssystem und Polyolefinherstellungsverfahren

(57) Zusammenfassung: Ein Olefinpolymerisationsreaktor der vorliegenden Erfindung schließt einen sich vertikal erstreckenden Zylinder und ein Bauteil mit abnehmendem Durchmesser, das an dem Zylinder gebildet wird, einen Innendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach abnimmt, und eine Gaseinlassöffnung an seinem unteren Ende aufweist, ein. Eine Strahlschicht bildet sich innerhalb einer Reaktionszone, die von der inneren Oberfläche des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser und der inneren Oberfläche des Zylinders oberhalb des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser umschlossen wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Olefinpolymerisationsreaktor, der eine Strahlschicht verwendet, ein Polyolefinherstellungssystem, das eine Strahlschicht verwendet, und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, unter Verwendung eines solchen Reaktors oder Systems.

[0002] Olefinpolymerisationsreaktoren, die innerhalb eines Gefäßes und in Gegenwart eines Katalysators ein Olefinmonomer polymerisieren, das als ein Gas oder eine Flüssigkeit eingespeist wurde, wodurch sich körnchenförmige Polyolefinteilchen bilden, sind auf dem Fachgebiet bekannt. Jedoch nähern sich in einem einzelnen Gefäß die Polyolefinteilchen einem vollständig gemischten Zustand an, wobei es als Folge davon eine Tendenz zu einem kurzen Pfad, der dadurch gekennzeichnet ist, dass das Abgeben von Teilchen, die nicht auf eine ausreichende Größe angewachsen sind, auftritt, oder zu Teilchen gibt, die zu groß gewachsen sind, so dass sie sich innerhalb des Gefäßes ansammeln.

[0003] In solchen Fällen weisen die erzeugten Teilchen eine schlechte strukturelle Einheitlichkeit auf. Weitere Probleme, die in der Regel auftreten, schließen höhere Kosten für Katalysator, erhöhte Katalysatorrückstände und größere Anzahlen von Defekten (die auf Grund der Ähnlichkeit der Form mit dem Auge eines Fisches als „Fischaugen“ bezeichnet werden) in Formteilen ein, die durch Formen mehrstufiger Polymere erhalten wurden, die durch Polymerisation in einer Mehrzahl von Reaktionszonen hergestellt wurden. Darüber hinaus geht es bei vollständiger Mischung, wenn die Polymerisation von unterschiedlichen Partien durch Variieren der Polymerisationsbedingungen durchgeführt wird, da es eine Zeit dauert, die Polyolefinteilchen, die vor der Änderung der Bedingungen polymerisiert wurden, vollständig aus dem Gefäß auszustoßen, so aus, dass sich eine große Menge an Produkt, das nicht den Spezifikationen entspricht, bildet. Eine denkbare Art, um mit diesem Problem umzugehen, ist es, eine Mehrzahl von kontinuierlich gerührten Reaktoren in Reihe zu verbinden, so dass insgesamt ein Muster einer Pfropfenströmung geschaffen wird. Jedoch sind die Kosten für die Ausrüstung, die mit dem Verbinden einer Mehrzahl von Reaktoren in Reihe verknüpft sind, beträchtlich.

[0004] Demgemäß besteht ein Wunsch, eine schmalere Teilchenverweilzeitverteilung zu erhalten und Pfropfenströmung in einem einzigen Reaktor zu erzielen. Bekannte Beispiele für solche Reaktoren schließen diejenigen ein, die in JP-B-2675919, US-A-5,235,009 und WO-00/49055 beschrieben werden. Außerdem sind auch Reaktoren, in denen Teilchen mittels einer Strahlschicht gemischt werden, bekannt (siehe beispielsweise WO-00/02929, EP-A-1484343, JP-A-58-216735, JP-A-59-42039 und WO-99/59712).

[0005] Jedoch erfordert das Verfahren aus JP-B-2675919, bei dem eine Mehrzahl von Zonen innerhalb eines Gefäßes in der horizontalen Richtung erzeugt werden, dass Rührpaddel oder dergleichen innerhalb des Gefäßes bereitgestellt werden. Dies führt zu einem komplizierteren Aufbau, wobei zusätzlich eine große Menge an Energie erforderlich ist, um die Teilchen zu bewegen. Bei dem Verfahren aus US-A-5,235,009, bei dem eine Mehrzahl von Wirbelschichten in Reihe in der vertikalen Richtung verbunden sind, kann die Notwendigkeit, einen Freiraum an jeder Stufe bereitzustellen, zu einer enormen Reaktorhöhe führen. In WO-00/49055, welche die Polymerisation in einem einzigen Durchlauf innerhalb eines röhrenförmigen Reaktors durchführt, muss das Rohr äußerst lang gemacht werden, um eine ausreichende Verweilzeit zu erreichen.

[0006] Bei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, wie denjenigen, die in WO-00/02929 und EP-A-1484343 beschrieben sind, zirkuliert jedes Polyolefinteilchen wiederholt innerhalb des Reaktors, was es schwierig macht, Polyolefinteilchen aus der Einheit in der Art eines Pfropfenströmung zu entfernen. Folglich kann die Verweilzeit nicht schmaler gemacht werden. Die Wirbelschichtreaktoren, die in der JP-A-58-216735, JP-A-59-42039 und WO-99/59712 beschrieben sind, erfordern nicht notwendigerweise Gasdisperspersionen, aber es gibt Raum zur Verbesserung, was Volumenwirkungsgrad und Druckverlust betrifft.

[0007] Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Olefinpolymerisationsreaktor bereitzustellen, der einen einfachen Aufbau aufweist, aber die Verweilzeitverteilung wesentlich verkleinern kann. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Polyolefinherstellungssystem bereitzustellen, das gleichermaßen einen einfachen Aufbau aufweist, aber in der Lage ist, die Verweilzeitverteilung wesentlich zu verkleinern. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Polyolefinherstellungsverfahren bereitzustellen, welches einen solchen Olefinpolymerisationsreaktor oder ein solches Polyolefinherstellungssystem verwendet.

[0008] Der Olefinpolymerisationsreaktor gemäß einem ersten Gesichtspunkt der Erfindung schließt einen sich vertikal erstreckenden Zylinder und ein Bauteil mit abnehmendem Durchmesser, das in dem Zylinder ausgebildet wird, einen Innendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach abnimmt, und eine Gaseinlassöffnung an seinem unteren Ende aufweist, ein. Eine Strahlschicht bildet sich innerhalb einer Reaktionszone,

die von der inneren Oberfläche des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser und der inneren Oberfläche des Zylinders oberhalb des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser umschlossen wird.

[0009] In dem Olefinpolymerisationsreaktor vom Strahlschichttyp der Erfindung wird ein Gas, das Olefin enthält, dazu gebracht, mit einer hohen Geschwindigkeit aus der Gaseinlassöffnung am unteren Ende des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser nach oben und in eine Reaktionszone, welche Polyolefinteilchen, die Katalysator enthalten, enthält und wo sich ein Teilchenbett bilden soll, zu strömen, wodurch sich eine Strahlschicht innerhalb der Reaktionszone bildet. Wie hier verwendet, bezieht sich „Strahlschicht“ auf einen Zustand eines Teilchenbetts, der durch die Kreisbewegung der Teilchen gekennzeichnet ist, worin sich in einem Teilchenbett, das aus Polyolefinteilchen (manchmal nachstehend einfach als „Teilchen“ bezeichnet) besteht, und unter der Einwirkung eines Gases, das Olefin enthält, aus der Gaseinlassöffnung ein „Strahl“ (oder Strahlteil) bildet, der eine verdünnte Teilchenkonzentration in der Nähe der Mittelachse des Zylinders aufweist und in dem Teilchen zusammen mit dem Gas nach oben strömen, und sich gleichzeitig auch am Rand des Strahls eine ringförmige Struktur bildet, wo Teilchen im Zustand eines Wanderbetts unter dem Einfluss der Schwerkraft absinken.

[0010] Ein Teil des Gases, das Olefin enthält, das aus der Gaseinlassöffnung eingeblasen wird, bildet den Strahl und fegt am Teilchenbett vorbei, und der Rest diffundiert in den Teil des Teilchenbetts, der eine ringförmige Struktur aufweist. Der Feststoff-Gas-Kontakt zwischen dem Gas, das Olefin enthält, und den Polyolefinteilchen ermöglicht auf diese Weise, dass die Polyolefinteilchen durch Olefinpolymerisation innerhalb der Reaktionszone wachsen.

[0011] Im Allgemeinen ist von einer Strahlschicht, wenn sie mit einer Wirbelschicht verglichen wird, bekannt, dass sie ein ausgezeichnetes Leistungsvermögen im Hinblick auf Druckverlust zeigen kann und auf Grund der Kreisbewegung der Teilchen Mischen bewirken kann, was etwas eine Pfropfenströmung annähert. Deshalb ist ein Vorteil des Olefinpolymerisationsreaktors vom Strahlschichttyp gemäß der vorliegenden Erfindung, dass er die Verweilzeitverteilung von Teilchen in der Reaktionszone schmaler machen kann als in Reaktoren nach dem Stand der Technik, welche eine Wirbelschicht einsetzen. Ein weiterer Vorteil ist, dass, wenn verhältnismäßig große Polyolefinteilchen mit Größen in der Größenordnung von einigen Millimetern, welche eine sehr hohe Gasgeschwindigkeit zum Fluidisieren in einer Wirbelschicht erfordern würden, hergestellt werden, solche Teilchen in einer Strahlschicht bei einer niedrigeren Gasgeschwindigkeit als in einer Wirbelschicht fluidisiert werden können.

[0012] Der Olefinpolymerisationsreaktor gemäß einem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung schließt einen sich vertikal erstreckenden Zylinder ein Bauteil mit abnehmendem Durchmesser, welches in dem Zylinder ausgebildet wird, einen Innendurchmesser, der nach unten nach und nach abnimmt, aufweist und eine Gaseinlassöffnung an seinem unteren Ende aufweist; und einen Deflektor, der an einer Position innerhalb einer Reaktionszone angeordnet ist, die von der inneren Oberfläche des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser und der inneren Oberfläche des Zylinders oberhalb des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser, die der Gaseinlassöffnung gegenüberliegt, umschlossen wird, und der einen Außendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach zunimmt, an seinem oberen Ende verschlossen ist und wovon ein unteres Ende entfernt von der Innenwand des Zylinders angeordnet ist, ein.

[0013] Bei einem herkömmlichen Reaktor vom Wirbelschichttyp muss eine konstante Freiraumzone gesichert werden, um Teilchenstreuung zu unterdrücken. Jedoch ermöglicht bei dem Reaktor gemäß dem zweiten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung das Anordnen eines Deflektors oberhalb der Reaktionszone, dass das Verteilen von Teilchen aus der Strahlschicht unterdrückt werden kann. Als Folge davon kann die Freiraumzone verkürzt werden, was es möglich macht, einen höheren Volumenwirkungsgrad als in einem Wirbelschichtreaktor zu erreichen.

[0014] Es wird bevorzugt, dass die Olefinpolymerisationsreaktoren der Erfindung eine Mehrzahl von Reaktionszonen aufweisen und die Polyolefinteilchen nacheinander durch die Reaktionszonen durchlaufen. Unter dem Gesichtspunkt der Platzeinsparung im Reaktor wird es sogar noch stärker bevorzugt, dass sich die Mehrzahl von Reaktionszonen in einer vertikalen Reihe befinden und dass sich die Polyolefinteilchen von einer oberen Reaktionszone in eine untere Reaktionszone bewegen. Indem eine Mehrzahl von Reaktionszonen bereitgestellt werden und die Strahlschichten mehrstufig berüstet werden, kann die Verweilzeitverteilung der Teilchen ausreichend klein gemacht werden. Darüber hinaus unterscheidet sich, wie vorstehend beschrieben, eine Strahlschicht von einer herkömmlichen Wirbelschicht darin, dass sie Mischen bewirkt, was etwas eine Pfropfenströmung annähert. Als Folge davon kann die Verweilzeitverteilung in einem ähnlichen Maße mit einer geringeren Zahl von Stufen schmaler gemacht werden als durch mehrstufiges Berüsten von Wirbelschichten.

[0015] Es wird bevorzugt, dass der Olefinpolymerisationsreaktor, der, wie vorstehend beschrieben, mit einer Mehrzahl von Reaktionszonen in Reihe versehen ist und mehrfache Strahlschichten aufweist, eine Vorrichtung zum Transferieren von Polyolefinteilchen aus einer stromaufwärtigen Reaktionszone in eine stromabwärtige Reaktionszone aufweist. Ein Ejektorsystem kann als diese Transfervorrichtung verwendet werden. Die Transfervorrichtung schließt vorzugsweise eine Teilchenentnahmeleitung zum Entnehmen von Polyolefinteilchen aus der stromaufwärtigen Reaktionszone, einen Ejektor, der an der Teilchenentnahmeleitung bereitgestellt ist, und eine Teilcheneinspeiseleitung zum Einspeisen von Polyolefinteilchen aus dem Ejektor in die stromabwärtige Reaktionszone ein. In Fällen, wo ein Ejektorsystem verwendet wird, wird es noch stärker bevorzugt, dass die Transfervorrichtung ferner ein An-Aus-Ventil, das an einer Zwischenposition an der Teilchenentnahmeleitung bereitgestellt wird, und eine Gaseinspeiseleitung einschließt, die mit der Teilchenentnahmeleitung sowohl auf einer stromaufwärtigen Seite als auch auf einer stromabwärtigen Seite des An-Aus-Ventils in Verbindung steht und ein Gas einspeist, um Verstopfen innerhalb der Teilchenentnahmeleitung zu verhindern. Indem eine solche Anordnung eingesetzt wird, kann Verstopfen des An-Aus-Ventils und des Ejektors in angemessener Weise verhindert werden.

[0016] Es ist auch möglich, in einem Olefinpolymerisationsreaktor mit einer Mehrzahl von Reaktionszonen, die sich in einer vertikalen Reihe befinden und mehrfache Strahlschichten in der vertikalen Richtung aufweisen, als die Transfervorrichtung ein Fallrohr an Stelle des vorstehend beschriebenen Ejektorsystems einzusetzen. Das Fallrohr ist so angebracht, dass es durch das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser durchläuft und ermöglicht, das Polyolefinteilchen von einer stromaufwärtigen Reaktionszone auf eine stromabwärtige Reaktionszone herunterfallen.

[0017] Bei dem erfindungsgemäßen Reaktor wird es bevorzugt, dass das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser einen Neigungswinkel zwischen seiner inneren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der größer als der Schüttwinkel der Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone ist. Dies ermöglicht, dass die Abwärtsbewegung der Polyolefinteilchen glatt ist, und macht es einfach, die Verweilzeitverteilung schmaler werden zu lassen. Es wird besonders bevorzugt, dass das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser einen Neigungswinkel zwischen seiner inneren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der ein Winkel ist, bei dem alle Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone durch Einwirkung der Schwerkraft entnommen werden können. In diesem Fall wird die Bewegung der Polyolefinteilchen besonders glatt

[0018] Ebenso beträgt das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Zylinderinnendurchmesser d_B vorzugsweise 0,35 oder weniger. Die Verwendung dieser Anordnung erleichtert die Bildung einer stabilen Strahlschicht mit einer guten Teilchenzirkulation in der Reaktionszone.

[0019] Außerdem wird es bei dem erfindungsgemäßen Reaktor bevorzugt, dass der Deflektor einen Neigungswinkel zwischen seiner äußeren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der größer als der Schüttwinkel der Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone ist. Dies hält die Polyolefinteilchen davon ab, mit dem Deflektor zu verkleben. Darüber hinaus wird es bevorzugt, dass der Deflektor eine äußere Oberfläche von konischer Form aufweist.

[0020] Das Polyolefinherstellungsverfahren gemäß einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung beinhaltet das Durchführen der Olefinpolymerisation unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Olefinpolymerisationsreaktors der Erfindung, wodurch sich eine Strahlschicht aus Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone bildet. Das Polyolefinherstellungsverfahren der Erfindung kann den Schritt des kontinuierlichen Einspeisens von Olefin in den Olefinpolymerisationsreaktor und gleichzeitigen kontinuierlichen Entfernen eines Gases, das nicht umgesetztes Olefin enthält, aus dem Olefinpolymerisationsreaktor und Zurückbringen des entfernten Gases in den Olefinpolymerisationsreaktor und den Schritt des Abkühlens von einigem oder dem gesamten entfernten Gas, so dass ein Kondensat, das Olefin enthält, erhalten wird, einschließen. In diesem Fall wird es bevorzugt, dass das Kondensat in einen Teil des Strahls der Strahlschicht, die sich innerhalb der Reaktionszone bildet, eingespeist wird. Dies macht es möglich, die latente Verdampfungswärme des Kondensats zu nutzen, was es ermöglicht, dass die Wärmeabfuhr aus dem Olefinpolymerisationsreaktor durch das Kondensat effektiv durchgeführt wird. Darüber hinaus kann in Fällen, wo der Olefinpolymerisationsreaktor einen Deflektor aufweist, das Kondensat in einen unteren Teil des Deflektors eingespeist werden. Dies hat den Vorteil, dass es ermöglicht wird, eine Einspeiseleitung für Kondensat unter Verwendung einer Bohrvorrichtung für den Deflektor zu installieren.

[0021] Das Polyolefinherstellungssystem gemäß noch einem weiteren Gesichtspunkt der Erfindung schließt einen Olefinpräreaktor zum Polymerisieren von Olefin in Gegenwart eines Olefinpolymerisationskatalysators und Erzeugen von Polyolefinteilchen und den vorstehend beschriebenen Olefinpolymerisationsreaktor der Er-

findung, welcher als eine nachfolgende Stufe mit dem Olefinpräreaktor verbunden ist, ein.

[0022] Das Polyolefinherstellungsverfahren der Erfindung führt die mehrstufige Olefinpolymerisation unter Verwendung des vorstehend beschriebenen Polyolefinherstellungssystems der Erfindung durch. Wenn ein Massepolymerisationsreaktor als der Olefinpräreaktor eingesetzt wird, schließt das Polyolefinherstellungsverfahren der Erfindung vorzugsweise den Schritt des Einspeisens einer Aufschlämmung, die Polyolefinteilchen und flüssiges Olefin enthält, aus dem Massepolymerisationsreaktor in den Olefinpolymerisationsreaktor ein. In diesem Fall ist es wünschenswert, dass die Aufschlämmung in den Olefinpolymerisationsreaktor auf eine solche Weise eingespeist wird, dass in der Reaktionszone innerhalb des Olefinpolymerisationsreaktors das flüssige Olefin, das in der Aufschlämmung vorhanden ist, eine oberflächliche Geschwindigkeit nachfolgend auf die Vergasung aufweist, welche eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit der Polyolefinteilchen, die in der Reaktionszone gehalten werden, nicht übersteigt. In einer anderen Ausführungsform ist es wünschenswert, dass die Aufschlämmung in den Olefinpolymerisationsreaktor aus einer höheren Position als ein Pulverniveau der Strahlschicht, die sich in der Reaktionszone innerhalb des Olefinpolymerisationsreaktors bildet, eingespeist wird. Indem die Einspeisegeschwindigkeit der Aufschlämmung oder die Einspeiseposition auf die vorstehende Weise eingestellt werden, kann vollständig verhindert werden, dass der Strömungszustand der Strahlschicht mit der Vergasung des flüssigen Olefins instabil wird.

[0023] Die „oberflächliche Geschwindigkeit“ des flüssigen Olefins nachfolgend auf die Vergasung, auf die hier Bezug genommen wird, ist der Wert, der erhalten wird, indem die volumetrische Strömungsgeschwindigkeit des flüssigen Olefins, das in den Olefinpolymerisationsreaktor eingespeist wird, in die volumetrische Strömungsgeschwindigkeit nachfolgend auf die Vergasung umgewandelt wird und die letztere durch die Querschnittsfläche A des Zylinders des Olefinpolymerisationsreaktors geteilt wird ($A = \pi D^2/4$, wobei D für den Innendurchmesser des Zylinders steht).

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt eine Anordnung bereit, die, auch wenn sie einfach ist, es ermöglicht, dass eine schmale Verweilzeitverteilung erreicht werden kann. Als Folge davon ist es möglich, wenn ein Olefinpolymer kontinuierlich hergestellt wird, ein Polymer mit einer ausgezeichneten strukturellen Einheitlichkeit herzustellen, wobei zusätzlich der Austausch von Polymer im Reaktor bei Änderungen der Herstellungsbedingungen einfach ist.

[0025] [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht einer Ausführungsform des Polyolefinherstellungssystems gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0026] [Fig. 2](#) ist eine vergrößerte schematische Querschnittsansicht des Olefinpolymerisationsreaktors **10A** in [Fig. 1](#);

[0027] [Fig. 3](#) ist eine schematische Ansicht einer weiteren Ausführungsform des Polyolefinherstellungssystems gemäß der Erfindung;

[0028] [Fig. 4](#) ist eine schematische Ansicht noch einer weiteren Ausführungsform des Polyolefinherstellungssystems gemäß der Erfindung; und

[0029] [Fig. 5](#) ist ein Diagramm, das eine normalisierte Kurve des Ansprechverhaltens auf Transienten zeigt, das in Beispiel 1 erhalten wurde.

[0030] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nachstehend ausführlich beschrieben, wobei auf die beigefügten Diagramme verwiesen wird, wo notwendig. Sofern nicht anders angegeben, basieren die Lage betreffende Verhältnisse, wie oben-unten und links-rechts, auf den relativen Positionen, die in den Diagrammen gezeigt werden. Relative Abmessungen von Merkmalen, die in den Diagrammen gezeigt werden, müssen nicht maßstäblich sein.

Polyolefinherstellungssystem

[0031] [Fig. 1](#) zeigt ein Polyolefinherstellungssystem **100A** gemäß der vorliegenden Ausführungsform. Dieses Herstellungssystem **100A** schließt einen Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** und einen Olefinpolymerisationsreaktor **10A** ein, welcher als eine nachfolgende Stufe mit dem Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** verbunden ist.

Olefinpräpolymerisationsreaktor

[0032] Der Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** polymerisiert Olefin in Gegenwart eines Olefinpolymerisationskatalysators, wodurch sich Polyolefinteilchen bilden.

[0033] Beispiele für den Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** schließen Aufschläämpolymerisationsreaktoren, Massepolymerisationsreaktoren, Gasphasenpolymerisationsreaktoren vom Typ des gerührten Tanks und Gasphasenpolymerisationsreaktoren vom Wirbelschichttyp ein, sind aber nicht darauf begrenzt. Jeder dieser Reaktoren kann alleine verwendet werden, eine Mehrzahl von Reaktoren desselben Typs kann in Kombination verwendet werden oder zwei oder mehr Reaktoren unterschiedlichen Typs können in Kombination verwendet werden.

[0034] Aufschläämpolymerisationsreaktoren, die verwendet werden können, schließen bekannte Polymerisationsreaktoren ein, wie Reaktoren vom Typ des gerührten Tanks und Reaktoren vom Schlaufentyp, die in JP-B-41-12916, JP-B-46-11670 und JP-B-47-42379 beschrieben sind. Die Aufschläämpolymerisation ist ein Verfahren, bei dem ein Polymerisationslösungsmittel hergestellt wird, indem ein Olefinmonomer, wie Propylen oder Buten, zu einem inerten Lösungsmittel, wie ein aliphatischer Kohlenwasserstoff (z. B. Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) oder ein alicyclischer Kohlenwasserstoff (z. B. Cyclopentan, Cyclohexan), gegeben wird, ein Olefinpolymerisationskatalysator in dem Polymerisationslösungsmittel dispergiert wird, wodurch sich eine Aufschläämung bildet, und die Polymerisation in einem Zustand durchgeführt wird, in dem sich das Polymer, das gebildet wird, nicht im Polymerisationslösungsmittel löst. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur und einem Druck durchgeführt, bei dem das Polymerisationslösungsmittel in einem flüssigen Zustand gehalten wird und das Polymer, das gebildet wird, sich nicht im Polymerisationslösungsmittel löst. Die Polymerisationstemperatur beträgt im Allgemeinen 30 bis 100°C und vorzugsweise 50 bis 80°C. Der Polymerisationsdruck beträgt im Allgemeinen von Normaldruck bis 10 MPaG und vorzugsweise von 0,3 bis 5 MPaG.

[0035] Massepolymerisationsreaktoren, die verwendet werden können, schließen bekannte Polymerisationsreaktoren ein, wie Reaktoren vom Typ des gerührten Tanks und Reaktoren vom Schlaufentyp, die in JP-B-41-12916, JP-B-46-11670 und JP-B-47-42379 beschrieben sind. Die Massepolymerisation ist ein Verfahren, bei dem ein Olefinmonomer, wie Propylen oder Buten, als das Polymerisationslösungsmittel im Wesentlichen ohne inerte Lösungsmittel, wie aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Propan, Butan, Isobutan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan) und alicyclische Kohlenwasserstoffe (z. B. Cyclopentan, Cyclohexan), verwendet wird, ein Olefinpolymerisationskatalysator im Polymerisationslösungsmittel dispergiert wird und die Polymerisation in einem Zustand durchgeführt wird, bei dem sich das Polymer, das gebildet wird, nicht im Polymerisationslösungsmittel löst. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur und einem Druck durchgeführt, bei dem das Polymerisationslösungsmittel in einem flüssigen Zustand gehalten wird und das Polymer, das gebildet wird, sich nicht im Polymerisationslösungsmittel löst. Die Polymerisationstemperatur beträgt im Allgemeinen 30 bis 100°C und vorzugsweise 50 bis 80°C. Der Polymerisationsdruck beträgt im Allgemeinen von Normaldruck bis 10 MPaG und vorzugsweise von 0,5 bis 5 MPaG.

[0036] Gasphasenpolymerisationsreaktoren vom Typ des gerührten Tanks, die verwendet werden können, schließen bekannte Polymerisationsreaktoren ein, wie die Reaktoren, die in der JP-A-46-31696 und JP-B-59-21321 beschrieben werden. Gasphasenpolymerisation vom Typ des gerührten Tanks ist ein Verfahren, bei dem ein Monomer im gasförmigen Zustand als das Medium verwendet wird, und das Monomer im gasförmigen Zustand polymerisiert wird, während ein Olefinpolymerisationskatalysator und Olefinpolymer mittels einer Rührvorrichtung in einem fluidisierten Zustand innerhalb des Mediums gehalten werden. Die Polymerisationstemperatur beträgt im Allgemeinen 50 bis 110°C und vorzugsweise 60 bis 100°C. Der Polymerisationsdruck sollte in einem Bereich liegen, bei dem das Olefin als eine Dampfphase innerhalb des Gasphasenpolymerisationsreaktors vom Typ des gerührten Tanks vorliegen kann, und beträgt im Allgemeinen von Normaldruck bis 5 MPaG und vorzugsweise von 0,5 bis 3 MPaG.

[0037] Gasphasenpolymerisationsreaktoren vom Wirbelschichttyp, die verwendet werden können, schließen bekannte Reaktoren ein, wie die Reaktoren, die in JP-A-58-201802, JP-A-59-126406 und JP-A-2-233708 beschrieben werden. Gasphasenpolymerisation vom Wirbelschichttyp ist ein Verfahren, bei dem ein Monomer im gasförmigen Zustand als das Medium verwendet wird, und das Monomer im gasförmigen Zustand polymerisiert wird, während in erster Linie ein Olefinpolymerisationskatalysator und Olefinpolymer mittels des Flusses des Mediums in einem fluidisierten Zustand innerhalb des Mediums gehalten werden. In einigen Fällen wird auch eine Rührvorrichtung bereitgestellt, um die Fluidisierung zu fördern. Die Polymerisationstemperatur beträgt im Allgemeinen 0 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 100°C und stärker bevorzugt 40 bis 100°C. Der Poly-

merisationsdruck sollte in einem Bereich liegen, bei dem das Olefin als eine Dampfphase innerhalb des Reaktors vom Wirbelschichttyp vorliegen kann, und beträgt im Allgemeinen von Normaldruck bis 10 MPaG, vorzugsweise von 0,2 bis 8 MPaG und stärker bevorzugt von 0,5 bis 5 MPaG.

[0038] Kombinationen von unterschiedlichen Reaktoren werden durch einen Aufschläämpolymerisationsreaktor oder einen Massepolymerisationsreaktor veranschaulicht, mit denen als die nachfolgende Stufe ein Gasphasenpolymerisationsreaktor vom Wirbelschichttyp oder Gasphasenpolymerisationsreaktor vom Typ des gerührten Tanks verbunden ist.

[0039] In einer anderen Ausführungsform kann ein Spültank zum Abtrennen von nicht umgesetztem Olefin oder Polymerisationslösungsmittel von Olefinpolymereteilchen im Allgemeinen zwischen einem Aufschläämpolymerisationsreaktor oder einem Massepolymerisationsreaktor und, als nachfolgende Stufe damit verbunden, einem Gasphasenpolymerisationsreaktor, wie ein Gasphasenpolymerisationsreaktor vom Wirbelschichttyp, ein Gasphasenpolymerisationsreaktor vom Typ des gerührten Tanks oder der nachfolgend beschriebene Olefinpolymerisationsreaktor **10A**, bereitgestellt werden. Jedoch ist ein solcher Spültank nicht immer erforderlich; insbesondere in Fällen, wo ein Massepolymerisationsreaktor verwendet wird, wird oft kein Spültank bereitgestellt.

Olefinpolymerisationsreaktor

[0040] Der Olefinpolymerisationsreaktor **10A** ist ein Reaktor, der in einem im Wesentlichen Gasphasenzustand eine Olefinpolymerisationsreaktion an Polyolefinteilchen, welche durch den Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** gebildet wurden, durchführt.

[0041] Bezug nehmend auf [Fig. 1](#) besteht der Olefinpolymerisationsreaktor **10A** in erster Linie aus einem Zylinder **12**, der sich vertikal erstreckt, einer Mehrzahl von Deflektoren **20**, die im Inneren des Zylinders **12** bereitgestellt sind, und einer Mehrzahl von röhrenförmigen Prallflächen (Bauteile mit abnehmendem Durchmesser) **30**, die im Inneren des Zylinders **12** bereitgestellt sind. Die Deflektoren **20** und röhrenförmigen Prallflächen **30** sind abwechselnd in der axialen Richtung des Zylinders **12** angeordnet. Ebenso wird es bevorzugt, dass sowohl die Deflektoren **20** als auch die röhrenförmigen Prallflächen **30** koaxial zu der Mittelachse des Zylinders **12** angeordnet sind. Unter dem Gesichtspunkt des Stabilisierens der Strahlschicht beträgt der Innendurchmesser des Zylinders **12** vorzugsweise höchstens 5 m und stärker bevorzugt höchstens 3,5 m.

[0042] In dem Olefinpolymerisationsreaktor **10A** werden fünf Reaktionszonen **25** in einer vertikalen Linie im Inneren des Zylinders **12** gebildet. Jede Reaktionszone **25** ist ein Bereich, der von der äußeren Oberfläche einer röhrenförmigen Prallfläche **30**, der inneren Oberfläche der röhrenförmigen Prallfläche **30** direkt darunter und der inneren Oberfläche des Teils des Zylinders **12** zwischen diesen zwei röhrenförmigen Prallflächen **30** umschlossen wird. Die oberste Reaktionszone **25** ist ein Bereich, der von der inneren Oberfläche des Zylinders **12** an seiner Oberseite, der inneren Oberfläche der röhrenförmigen Prallfläche **30** direkt unter der Oberseite des Zylinders **12** und der inneren Prallfläche des Teils des Zylinders **12** dazwischen umschlossen wird.

[0043] Innerhalb jeder Reaktionszone **25** strömt ein Gas, das Olefin enthält, mit einer hohen Geschwindigkeit von einer Gaseinlassöffnung, die an einem unteren Ende **30b** der röhrenförmigen Prallfläche **30** gebildet wird, nach oben, wodurch sich eine Strahlschicht aus Polyolefinteilchen bildet.

[0044] Wie in [Fig. 2](#) gezeigt, ist in jeder Reaktionszone **25** ein Deflektor **20** an einer Position angeordnet, die oberhalb der röhrenförmigen Prallfläche **30** liegt und der Gaseinlassöffnung gegenüberliegt. Die Rolle des Deflektors **20** ist es, zu verhindern, dass sich Polyolefinteilchen aus der Strahlschicht verteilen. Dies macht es möglich, die Freiraumzone zu verkürzen, was es erlaubt, dass ein hoher Volumenwirkungsgrad erreicht wird.

[0045] Der Deflektor **20** hat eine konische Form mit einem oberen Ende **20a**, das geschlossen ist, einem Außendurchmesser, der nach unten nach und nach zunimmt, und einem unteren Ende **20b**, das entfernt von der inneren Wand des Zylinders **12** angeordnet ist. Als Folge davon stoßen Teilchen, die nach oben geblasen werden, mit der inneren Oberfläche des Deflektors **20** zusammen und werden in die ringförmige Struktur der Strahlschicht aufgenommen. Gleichzeitig zirkulieren Gase nach oben, indem sie zwischen dem unteren Ende **20b** des Deflektors **20** und der inneren Wand des Zylinders **12** vorbeiströmen.

[0046] Jede röhrenförmige Prallfläche **30** ist ein sich verjüngender Zylinder, der einen Innendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach abnimmt, und hat ein oberes Ende **30a**, das mit der inneren Wand des Zylinders **12** zusammenfällt. Eine solche Anordnung erlaubt, dass Gase aus einer kreisförmigen Gaseinlass-

öffnung am unteren Ende **30b** der röhrenförmigen Prallfläche **30** nach oben zirkulieren, erlaubt aber nicht, dass die Gase zwischen dem oberen Ende **30a** und dem Zylinder **12** nach oben zirkulieren. Die Gaseinlassöffnung, die am unteren Ende **30b** gebildet wird, kann daran angeordnet ein Rückschlagventil (nicht gezeigt) aufweisen, so dass Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone **25** nicht zu solchen Zeitpunkten, wie Inbetriebnahme oder temporäre Außerbetriebsetzung des Olefinpolymerisationsreaktors **10A**, nach unten durch die Gaseinlassöffnung fließen.

[0047] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, werden vier obere Fallrohre **35a** so bereitgestellt, dass sie durch jede der vier oberen röhrenförmigen Prallflächen **30** innerhalb des Zylinders **12** durchgehen, und ein unteres Fallrohr **35b** wird in der untersten röhrenförmigen Prallfläche **30** bereitgestellt. Die oberen Fallrohre **35a** erlauben, dass Polyolefinteilchen von einer höheren Reaktionszone **25** auf eine niedrigere Reaktionszone **25** fallen. Der Zweck des unteren Fallrohrs **35b** ist es, Polyolefinteilchen aus der untersten Reaktionszone zu entfernen und die Teilchen außerhalb des Zylinders **12** zu entnehmen. Zwei Ventile V71 und V72 sind in Reihe mit dem unteren Fallrohr **35b** angeordnet. Die Polyolefinteilchen können in einem nachfolgenden Schritt durch aufeinander folgenden Öffnen und Schließen dieser Ventile V71 und V72 entnommen werden.

[0048] Um eine stabile Strahlschicht in jeder Reaktionszone **25** zu erzeugen, ist es wünschenswert, dass jede röhrenförmige Prallfläche **30** den folgenden Bedingungen genügt. Das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung am unteren Ende **30b** der röhrenförmigen Prallfläche **30** und dem Innendurchmesser d_B des Zylinders **12** beträgt nämlich vorzugsweise 0,35 oder weniger. Ebenso ist der Neigungswinkel α_{30} der röhrenförmigen Prallfläche **30** in [Fig. 2](#), d. h. der Winkel der inneren Oberfläche der röhrenförmigen Prallfläche **30** mit der Horizontalen, vorzugsweise mindestens der Schüttwinkel für Polyolefinteilchen, die innerhalb des Zylinders **12** vorhanden sind. Der Neigungswinkel α_{30} ist stärker bevorzugt mindestens der Schüttwinkel und mindestens der Winkel, bei dem die Polyolefinteilchen vollständig durch Wirkung der Schwerkraft entnommen werden können. Auf diese Weise wird eine stoßfreie Bewegung der Polyolefinteilchen nach unten erreicht.

[0049] Auch wenn eine Strahlschicht sogar unter Verwendung einer ebenen Platte mit einer Gaseinlassöffnung, die darin gebildet wurde, an Stelle einer röhrenförmigen Prallfläche **30** erzeugt werden kann, tritt auf einer solchen ebenen Platte in der Nähe der inneren Oberfläche des Zylinders **12** ein Bereich auf, wo sich die Teilchen nicht fluidisieren. Als Folge davon können auf Grund der schlechten Wärmeabfuhr in diesem Bereich die Teilchen zu Massen zusammenschmelzen. Um eine solche Situation zu vermeiden, ist es also wünschenswert, dass die röhrenförmigen Prallflächen **30** einen Neigungswinkel α_{30} aufweisen, der, wie vorstehend angemerkt, mindestens ein gegebener Winkel ist.

[0050] Es wird bevorzugt, dass die Deflektoren **20** in [Fig. 2](#) einen Neigungswinkel α_{20} , d. h. der Winkel, der zwischen der äußeren Oberfläche des Deflektors **20** und der Horizontalen gebildet wird, aufweisen, der mindestens der Schüttwinkel für Polyolefinteilchen ist, die innerhalb des Zylinders **12** vorhanden sind. Auf diese Weise können Polyolefinteilchen in angemessener Weise daran gehindert werden, an den Deflektoren **20** festzukleben.

[0051] Polyolefinteilchen haben einen Schüttwinkel von beispielsweise etwa 35° bis etwa 50° . Die Neigungswinkel α_{30} und α_{20} betragen beide vorzugsweise mindestens 55° .

[0052] Die Deflektoren **20** und röhrenförmigen Prallflächen **30** sind jeweils mit Trägern (nicht gezeigt) an dem Zylinder **12** befestigt. Die Träger haben im Wesentlichen keinen Einfluss auf den Gasfluss und Polyolefinfluss. Der Zylinder **12**, die Deflektoren **20** und röhrenförmigen Prallflächen **30** können beispielsweise aus Kohlenstoffstählen und Edeltählen, wie „SUS 304“ und „SUS 316L“, hergestellt sein. Wie hier verwendet, bezieht sich „SUS“ auf eine Edeltahlspezifikation, die von Japanese Industrial Standards (JIS) standardisiert wurde. Es wird bevorzugt, „SUS 316L“ zu verwenden, wenn ein Katalysator mit einem hohen Anteil an korrosivem Bestandteil (z. B. ein Halogen, wie Chlor) eingesetzt werden soll.

[0053] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, wird eine Gaseinspeiseöffnung **40** an der Unterseite des Zylinders **12** bereitgestellt, und gasförmiges Olefinmonomer wird an der Unterseite des Zylinders **12** mittels einer Leitung L30 und eines Kompressors **54** eingespeist. Außerdem wird eine Gasentnahmeöffnung **61** an der Oberseite des Zylinders **12** bereitgestellt. Gas, das durch den Zylinder **12** aufgestiegen ist, wird durch eine Leitung L40 an die Außenseite ausgestoßen, und mit dem Gas mitgerissene Teilchen werden durch einen gegebenenfalls bereitgestellten Zyklon **62** entfernt. Nachdem das Gas die Behandlung in einem ersten Wärmetauscher **63**, einem Kompressor **64**, einem zweiten Wärmetauscher **65** und einen Gas-Flüssigkeiten-Abscheider **66** durchlaufen hat, wird es in Leitung L30 über eine andere Leitung L35 eingespeist und rezirkuliert. Zusätzlich zur Gasein-

speiseöffnung **40** kann auch eine Entnahmeöffnung (nicht gezeigt), welche am Ende des Reaktorbetriebs Polyolefinteilchen abgeben kann, an der Unterseite des Zylinders **12** bereitgestellt werden. Ebenso wird es, um die Menge an Pulver, die im Inneren des Olefinpolymerisationsreaktors **10A** am Ende des Reaktorbetriebs verbleibt, zu verringern, bevorzugt, ein Innenbauteil in der Gestalt eines umgedrehten Kegels (nicht gezeigt) an einer Position bereitzustellen, die den Gasfluss an der Unterseite des Zylinders **12** nicht beeinträchtigt.

[0054] Der Zylinder **12** ist auch mit einer Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** versehen, welche von außerhalb des Zylinders **12** in eine gegebene Reaktionszone **25** flüssiges Olefin einspeist, das durch den Gas-Flüssigkeiten-Abscheider **66** abgetrennt wurde. Genauer gesagt befindet sich, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, eine Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** nahe der Gaseinlassöffnung der zweiten röhrenförmigen Prallfläche **30** von oben, so dass flüssiges Olefin auf den Strahl zu eingespritzt wird. Falls notwendig werden eine Pumpe **52** und eine Leitung **L20** zum Einspeisen des verflüssigten Olefinmonomers mit der Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** verbunden. In [Fig. 1](#) ist die Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** in der Nähe der Gaseinlassöffnung der röhrenförmigen Prallfläche **30** angeordnet. Jedoch ist die Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** nicht auf eine solche Position begrenzt und kann stattdessen beispielsweise in der Nähe des unteren Endes eines Deflektors **20** angeordnet sein. Die Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** wird vorzugsweise in einem Bereich mit einer hohen Gasgeschwindigkeit bereitgestellt, wie ein Strahlgebiet, wo sich ein Strahl bildet.

[0055] Ebenso werden eine Mehrzahl von Gasentnahmeöffnungen **60** werden an Teilen des Zylinders **12** bereitgestellt, die den äußeren Oberflächen der röhrenförmigen Prallflächen **30** gegenüberliegen. Genauer gesagt wird, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, eine Gasentnahmeöffnung **60** in dem Teil des Zylinders **12** bereitgestellt, der der äußeren Oberfläche der zweiten röhrenförmigen Prallflächen **30** von oben gegenüberliegt. Diese Gasentnahmeöffnung **60** ist mit Leitung **L40** mittels einer Leitung **L41** verbunden. Die Menge an Gas, die aus den Gasentnahmeöffnungen **60** ausgestoßen wird, wird durch entsprechende Ventile oder andere Mittel reguliert, so dass sie im Wesentlichen gleich der Menge an Gas ist, die aus der Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** eingespeist und verdampft wurde. Deshalb wird, selbst wenn verflüssigtes Olefinmonomer in den Zylinder **12** mittels der Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** eingespeist wurde, die oberflächliche Geschwindigkeit des Gases im Inneren des Zylinders **12** im Wesentlichen in der vertikalen Richtung konstant gehalten.

[0056] Außerdem ist eine Leitung **L5** mit einer Position am Zylinder **12** verbunden, die höher als die oberste röhrenförmige Prallfläche **30** liegt, und Polyolefinteilchen, die feste Teilchen eines Olefinpolymerisationskatalysators enthalten, werden durch diese Leitung **L5** in die oberste Reaktionszone **25** eingespeist.

[0057] Demgemäß wird in der vorliegenden Ausführungsform ein zweistufiger Polymerisationsschritt durch den Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** und den Olefinpolymerisationsreaktor **10A** erreicht. Auf diese Weise bewirkt der Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** die Polymerisation und das Wachstum der Polyolefinteilchen, wobei er verhältnismäßig große Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von vorzugsweise mindestens 500 µm, stärker bevorzugt mindestens 700 µm und noch stärker bevorzugt mindestens 850 µm erzeugt, wodurch er die Bildung einer stabileren Strahlschicht ermöglicht. Jedoch ist es auch möglich, dass der Polymerisationsschritt aus einer einzigen Stufe besteht, die keinen Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** einschließt. In diesem Fall wird ein Olefinpolymerisationskatalysator oder Präpolymerisationskatalysator direkt in den Olefinpolymerisationsreaktor **10A** eingespeist, und die Olefinpolymerisation wird durchgeführt. In einer anderen Ausführungsform kann ein oder mehrere zusätzliche Olefinpolymerisationsreaktoren, wie ein Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** oder ein Olefinpolymerisationsreaktor **10A**, nachfolgend auf den Olefinpolymerisationsreaktor **10A** bereitgestellt werden, so dass ein Polymerisationsschritt erreicht wird, der aus drei oder mehreren Stufen besteht.

Olefin, Polyolefin und Katalysator

[0058] Als Nächstes werden das Olefin, das Polyolefin, der Katalysator und weitere Substanzen, die in einem solchen System verwendet werden, beschrieben.

[0059] In dem Olefinpolymerisationsreaktor, dem Polyolefinherstellungsverfahren und Polyolefinherstellungssystem der Erfindung wird die Herstellung von Polyolefin – d. h. Olefinpolymer (Olefinhomopolymer, Olefincopolymer) – durch die Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen (Homopolymerisation oder Copolymerisation) durchgeführt. Beispiele für Olefine, die in dieser Erfindung verwendet werden können, schließen Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 5-Methyl-1-hexen, 1-Hexen, 1-Hexen und 1-Octen ein.

[0060] Eines oder mehrere dieser Olefine können verwendet werden. In einer anderen Ausführungsform kann das verwendete Olefin bei jedem Polymerisationsschritt geändert werden. In Fällen, wo die Polymerisation als ein mehrstufiges Verfahren durchgeführt wird, kann bei jeder Stufe ein anderes Olefin verwendet werden.

Wenn zwei oder mehrere Olefine verwendet werden, schließen Beispiele für geeignete Olefinkombinationen, die eingesetzt werden können, Propylen/Ethylen, Propylen/1-Buten, Propylen/Ethylen/1-Buten, Ethylen/1-Buten, Ethylen/1-Hexen und Ethylen/1-Octen ein. Zusätzlich zu Olefinen ist es auch möglich, gleichzeitig verschiedene copolymere Bestandteile, wie Diene, zu verwenden.

[0061] Olefinpolymere (Homopolymere, Copolymere), wie Propylenhomopolymere, Propylen/Ethylen-Copolymere, Propylen/1-Buten-Copolymere und Propylen/Ethylen/1-Buten-Copolymere können in der vorliegenden Erfindung auf vorteilhafte Weise hergestellt werden. Die Herstellung von Olefinpolymeren, die durch mehrstufige Polymerisation erhalten werden, wobei die Anteile der Monomereinheiten, die als die Polymerbestandteile dienen, sich in den jeweiligen Stufen unterscheiden, wird besonders bevorzugt. Beispielsweise ist es möglich, ein mehrstufig polymerisiertes Olefincopolymer zu erzeugen, indem ein Typ von Olefin in einen Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** und einen Olefinpolymerisationsreaktor **10A** eingespeist wird, so dass sich Homopolymereteilchen bilden, oder indem das erste Olefin mit einer kleinen Menge eines weiteren Olefins copolymerisiert wird, wodurch sich statistische Copolymereteilchen bilden, dann in einer nachfolgenden Stufe zwei oder mehrere Typen von Olefin zu diesen Polymereteilchen in einen zusätzlichen Olefinpolymerisationsreaktor, wie ein Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** oder ein Olefinpolymerisationsreaktor **10A**, einzuspeisen. Dies führt zu einer schmalen Verweilzeitverteilung in dem Olefinpolymerisationsreaktor **10A**, was es leicht macht, ein festes Verhältnis der Zusammensetzung innerhalb der Polymereteilchen zu erreichen. Dieser Ansatz ist besonders wirksam, um Formenfehler zu verringern.

[0062] Beispiele für solche Polymere schließen Propylen–Propylen/Ethylen-Polymere, Propylen–Propylen/Ethylen–Propylen/Ethylen-Polymere, Propylen/Ethylen–Propylen/Ethylen-Polymere und Propylen–Propylen/Ethylen/1-Buten-Polymere ein. Hier zeigt ein Gedankenstrich („-“) die Grenze zwischen Polymeren an, und ein Schrägstrich („/“) zeigt an, dass zwei oder mehrere Olefin innerhalb des Polymers copolymerisiert sind. Von diesen wird die Herstellung von mehrstufig polymerisierten Copolymeren auf Propylenbasis bevorzugt, die Polymere mit Monomereinheiten auf Propylenbasis sind, „hochschlagfestes Polypropylen“ (in Japan auch üblicherweise „Polypropylenblockcopolymer“ genannt) genannt werden und kristalline Polymersegmente auf Propylenbasis und amorphe Polymersegmente auf Propylenbasis aufweisen. Ein mehrstufig polymerisiertes Copolymer auf Propylenbasis kann durch die kontinuierliche mehrstufige Polymerisation in beliebiger Reihenfolge von kristallinen Homopolypropylensegmenten oder statistischen Copolymersegmenten, erhalten durch Copolymerisieren einer kleinen Menge eines anderen Olefins als Propylen mit amorphen Kautschuksegmenten, die aus Ethylen, Propylen und als einem optionalen Bestandteil einem anderen Olefin als Ethylen und Propylen copolymerisiert wurden, in Gegenwart der jeweiligen Polymere hergestellt werden. Ein solches Copolymer weist eine Grenzviskosität, gemessen in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bei 135°C, auf, welche vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 100 dl/g liegt. Dieses mehrstufig polymerisierte Copolymer auf Propylenbasis weist ausgezeichnete Hitzebeständigkeit, Steifigkeit und Schlagbeständigkeit auf und kann deshalb in Automobilkomponenten, wie Stoßstangen und Türverkleidung, und in verschiedenen Behältern für die Verpackung, wie sterilisierbare Behälter für die Verpackung von Lebensmitteln, verwendet werden.

[0063] Darüber hinaus können in dem Olefinpolymerisationsreaktor und dem Polyolefinherstellungsverfahren der Erfindung, um die Molekulargewichtsverteilung des Olefinpolymers zu verbreitern, den Olefinpolymerkomponenten, die in den jeweiligen Polymerisationsschritten hergestellt werden, unterschiedliche Molekulargewichte gegeben werden. Die vorliegende Erfindung ist auch zum Herstellen von Olefinpolymeren mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung von Vorteil. Beispielsweise liegt die Grenzviskosität, die durch Messung, wie vorstehend beschrieben, für die Polymerkomponente erhalten wurde, die im Polymerisationsschritt erhalten wurde, der die Polymerkomponente mit dem höchsten Molekulargewicht ergibt, in einem Bereich von vorzugsweise 0,5 bis 100 dl/g, stärker bevorzugt 1 bis 50 dl/g und noch stärker bevorzugt 2 bis 20 dl/g. Diese Grenzviskosität beträgt mindestens das Fünffache der Grenzviskosität der Polymerkomponente, die in dem Polymerisationsschritt erhalten wird, der die Polymerkomponente mit dem niedrigsten Molekulargewicht ergibt. Die vorliegende Erfindung kann auf vorteilhafte Weise ein Olefinpolymer herstellen, bei dem die Menge der Polymerkomponente, welche in dem Polymerisationsschritt erhalten wurde, der die Polymerkomponente mit dem höchsten Molekulargewicht ergibt, 0,1 bis 80 Gew.-% des Olefinpolymers ausmacht.

[0064] Der Olefinpolymerisationskatalysator, der in der Erfindung verwendet wird, kann ein bekannter Additionspolymerisationskatalysator sein, der bei der Polymerisation von Olefinen verwendet wird. Veranschaulichende Beispiele schließen feste Katalysatoren des Ziegler-Typs, die durch In-Kontakt-Bringen einer festen Katalysatorkomponente, die Titan, Magnesium, ein Halogen und einen Elektronendonator enthält (nachstehend als „Katalysatorkomponente A“ bezeichnet) mit einer Organoaluminiumverbindungskomponente und einer Elektronendonorkomponente erzeugt werden; und feste Katalysatoren des Metallocen-Typs ein, die durch Auftragen einer Metallocenverbindung und einer Cokatalysatorkomponente auf einen körnchenförmigen Träger

hergestellt werden. Kombinationen dieser Katalysatoren können auch verwendet werden.

[0065] Was üblicherweise als ein Titan/Magnesium-Verbundkatalysator bezeichnet wird, kann als Katalysatorkomponente A verwendet werden, die bei der Herstellung eines festen Katalysators vom Ziegler-Typ eingesetzt wird. Dieser Verbundkatalysator kann erhalten werden, indem eine Titanverbindung, eine Magnesiumverbindung und ein Elektronendonator, wie die folgenden, in Kontakt gebracht werden.

[0066] Titanverbindungen, die verwendet werden können, um die Katalysatorkomponente A herzustellen werden durch Titanverbindungen mit der allgemeinen Formel $Ti(OR^1)_aX_{4-a}$ veranschaulicht (wobei R^1 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen steht, X für ein Halogenatom steht und der Buchstabe a eine Zahl ist, so dass $0 \leq a \leq 4$ gilt). Veranschaulichende Beispiele schließen tetrahalogenierte Titanverbindungen, wie Titantetrachlorid; trihalogenierte Alkoxytitanverbindungen, wie Ethoxytitantrichlorid und Butoxytitantrichlorid; dihalogenierte Dialkoxytitanverbindungen, wie Diethoxytitanndichlorid und Dibutoxytitanndichlorid; monohalogenierte Trialkoxytitanverbindungen, wie Triethoxytitanchlorid und Tributoxytitanchlorid; und Tetraalkoxytitanverbindungen, wie Tetraethoxytitan und Tetrabutoxytitan, ein. Diese Titanverbindungen können einzeln oder als Kombinationen von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0067] Magnesiumverbindungen, die verwendet werden können, um Katalysatorkomponente A herzustellen, werden durch Magnesiumverbindungen veranschaulicht, die eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung oder eine Magnesium-Wasserstoff-Bindung aufweisen und ein Reduktionsvermögen aufweisen, und Magnesiumverbindungen, denen ein Reduktionsvermögen fehlt. Veranschaulichende Beispiele für Magnesiumverbindungen, die ein Reduktionsvermögen aufweisen, schließen Dialkylmagnesiumverbindungen, wie Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium und Butylethylmagnesium; Alkylmagnesiumhalogenide, wie Butylmagnesiumchlorid; Alkylalkoxymagnesiumverbindungen, wie Butylethoxymagnesium; und Alkylmagnesiumhydride, wie Butylmagnesiumhydrid, ein. Diese Magnesiumverbindungen mit einem Reduktionsvermögen können auch in Form einer Komplexverbindung mit einer Organoaluminiumverbindung verwendet werden.

[0068] Veranschaulichende Beispiele für Magnesiumverbindungen, denen ein Reduktionsvermögen fehlt, schließen dihalogenierte Magnesiumverbindungen, wie Magnesiumdichlorid; Alkoxymagnesiumhalogenide, wie Methoxymagnesiumchlorid, Ethoxymagnesiumchlorid und Butoxymagnesiumchlorid; Dialkoxymagnesiumverbindungen, wie Diethoxymagnesium und Dibutoxymagnesium; und Magnesiumcarboxylate, wie Magnesiumlaurat und Magnesiumstearat, ein. Diese Magnesiumverbindungen, denen ein Reduktionsvermögen fehlt, können Verbindungen sein, die mit einem bekannten Verfahren aus einer Magnesiumverbindung mit einem Reduktionsvermögen entweder im Voraus oder zum Zeitpunkt der Herstellung der Katalysatorkomponente A synthetisiert werden.

[0069] Elektronendonoren, die verwendet werden können, um Katalysatorkomponente A herzustellen, schließen Elektronendonoren, die Sauerstoff enthalten, wie Alkohole, Phenole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester von organischen oder anorganischen Säuren, Ether, Säureamide und Säureanhydride; Elektronendonoren, die Stickstoff enthalten, wie Ammoniak, Amine, Nitrile und Isocyanate; und organische Säurehalogenide ein. Von diesen Elektronendonoren wird die Verwendung von anorganischen Säureestern, organischen Säureestern und Ethern bevorzugt.

[0070] Bevorzugte anorganische Säureester schließen Siliciumverbindungen mit der allgemeinen Formel $R^2_nSi(OR^3)_{4-n}$ ein (wobei R^2 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen oder ein Wasserstoffatom steht, R^3 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen steht und der Buchstabe n eine Zahl ist, so dass $0 \leq n < 4$ gilt). Veranschaulichende Beispiele schließen Tetraalkoxysilane, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan und Tetrabutoxysilan; Alkyltrialkoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Butyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, t-Butyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan, Isobutyltriethoxysilan und t-Butyltriethoxysilan; und Dialkyldialkoxysilane, wie Dimethyldimethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Dibutyldimethoxysilan, Diisobutyldimethoxysilan, Di-t-butylldimethoxysilan, Butylmethyldimethoxysilan, Butylethyldimethoxysilan, t-Butylmethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Dibutyldiethoxysilan, Diisobutyldiethoxysilan, Di-t-butylldiethoxysilan, Butylmethyldiethoxysilan, Butylethyldiethoxysilan und t-Butylmethyldiethoxysilan, ein.

[0071] Bevorzugte organische Säureester schließen monofunktionelle und polyfunktionelle Carbonsäureester, wie aliphatische Carbonsäureester, alicyclische Carbonsäureester und aromatische Carbonsäureester, ein. Veranschaulichende Beispiele schließen Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylvalerat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylbenzoat, Butylbenzoat, Methyltoluat, Ethyltoluat, Ethylanisat, Diethylsuccinat, Dibutylsuccinat, Diethylmalonat, Dibutylmalonat, Dimethylma-

leat, Dibutylmaleat, Diethylitaconat, Dibutylitaconat, Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat und Diisobutylphthalat ein. Bevorzugte Beispiele schließen ungesättigte aliphatische Carbonsäureester, wie Methacrylsäureester, und Phthalsäureester und Maleinsäureester ein. Phthalsäurediester werden stärker bevorzugt.

[0072] Veranschaulichende Beispiele für Ether schließen Dialkylether, wie Diethylether, Dibutylether, Diisobutylether, Diamylether, Diisoamylether, Methylbutylether, Methylisoamylether und Ethylisobutylether, ein. Bevorzugte Beispiele schließen Dibutylether und Diisoamylether ein.

[0073] Veranschaulichende Beispiele für organische Säurehalogenide schließen mono- und polyfunktionelle Carbonsäurehalogenide, wie aliphatische Carbonsäurehalogenide, alicyclische Carbonsäurehalogenide und aromatische Carbonsäurehalogenide, ein. Veranschaulichende Beispiele schließen Acetylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Valeroylchlorid, Acryloylchlorid, Methacryloylchlorid, Benzoylchlorid, Toluoylchlorid, Anisoylchlorid, Succinylchlorid, Malonylchlorid, Maleylchlorid, Itaconylchlorid und Phthaloylchlorid ein. Bevorzugte Beispiele schließen aromatische Carbonsäurechloride, wie Benzoylchlorid, Toluoylchlorid und Phthaloylchlorid, ein. Phthaloylchlorid wird besonders bevorzugt.

[0074] Beispiele für Verfahren zum Herstellen von Katalysatorkomponente A schließen die folgenden ein.

(1) Umsetzen einer flüssigen Magnesiumverbindung oder einer Komplexverbindung aus einer Magnesiumverbindung und einem Elektronendonator mit einem Fällungsmittel, dann Behandeln mit einer Titanverbindung oder mit einer Titanverbindung und einem Elektronendonator.

(2) Behandeln einer festen Magnesiumverbindung oder einer Komplexverbindung aus einer festen Magnesiumverbindung und einem Elektronendonator mit einer Titanverbindung oder mit einer Titanverbindung und einem Elektronendonator.

(3) Umsetzen einer flüssigen Magnesiumverbindung mit einer flüssigen Titanverbindung in Gegenwart eines Elektronendonors und Herbeiführen der Ausfällung eines festen Titankomplexes.

(4) Ferner Behandeln des Reaktionsprodukts, das vorstehend in Verfahren (1), (2) oder (3) erhalten wurde, mit einer Titanverbindung oder mit einem Elektronendonator und einer Titanverbindung.

(5) Ein Verfahren, bei dem ein festes Produkt, das durch Reduzieren einer Alkoxytitanverbindung mit einer Organomagnesiumverbindung, wie ein Grignard-Reagens, in Gegenwart einer Organosiliciumverbindung mit einer Si-O-Bindung erhalten wurde, mit einer Esterverbindung, einer Etherverbindung und Titan-tetrachlorid behandelt wird.

(6) Ein Verfahren, bei dem ein festes Produkt, das durch Reduzieren einer Titanverbindung mit einer Organomagnesiumverbindung in Gegenwart einer Organosiliciumverbindung oder einer Organosiliciumverbindung und einer Esterverbindung erhalten wurde, behandelt wird, indem der Reihe nach ein Gemisch aus einer Etherverbindung und Titan-tetrachlorid, gefolgt von einer organischen Säurehalogenidverbindung zugegeben wird, und der behandelte Feststoff wird nachfolgend mit einem Gemisch aus einer Etherverbindung und Titan-tetrachlorid oder einem Gemisch aus einer Etherverbindung, Titan-tetrachlorid und einer Esterverbindung behandelt.

(7) Ein Verfahren, bei dem das Produkt der Kontaktkatalyse eines Metalloxids, Dihydrocarvylmagnesium und ein Alkohol, der Halogen enthält, mit einem Elektronendonator und einer Titanverbindung in Kontakt gebracht wird, entweder folgend auf die Behandlung mit einem Halogenierungsmittel oder ohne eine solche Behandlung.

(8) Ein Verfahren, bei dem eine Magnesiumverbindung, wie das Magnesiumsalz einer organischen Säure oder ein Alkoxy-magnesium, mit einem Elektronendonator und einer Titanverbindung in Kontakt gebracht wird, entweder folgend auf die Behandlung mit einem Halogenierungsmittel oder ohne eine solche Behandlung.

(9) Behandeln der Verbindung, die vorstehend in einem der Verfahren (1) bis (8) erhalten wurde, mit einem Halogen, einer Halogenverbindung oder einem aromatischen Kohlenwasserstoff.

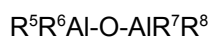
[0075] Von den vorstehenden Verfahren zum Herstellen der Katalysatorkomponente A werden die Verfahren (1) bis (6) bevorzugt. Diese Verfahren zur Herstellung werden im Allgemeinen in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

[0076] Bei der Herstellung der Katalysatorkomponente A werden die Titanverbindung, Organosiliciumverbindung und Esterverbindung vorzugsweise nach der Auflösung oder Verdünnung in einem geeigneten Lösungsmittel verwendet. Veranschaulichende Beispiele für solche Lösungsmittel schließen aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan und Decan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol; alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Decalin; und Etherverbindungen, wie Diethylether, Dibutylether, Diisoamylether und Tetrahydrofuran, ein.

[0077] Bei der Herstellung der Katalysatorkomponente A beträgt die Temperatur der reduzierenden Reaktion, welche eine Organomagnesiumverbindung verwendet, im Allgemeinen -50 bis $+70^{\circ}\text{C}$. Unter dem Gesichtspunkt der Katalysatorwirksamkeit und Kosten beträgt die Temperatur vorzugsweise -30 bis $+50^{\circ}\text{C}$ und stärker bevorzugt -25 bis $+35^{\circ}\text{C}$. Die Dauer des Zutropfens der Organomagnesiumverbindung beträgt im Allgemeinen etwa 30 Minuten bis etwa 12 Stunden, auch wenn sie nicht besonders begrenzt ist. Folgend auf das Ende der reduzierenden Reaktion können nachfolgende Reaktionen bei einer Temperatur von 20 bis 120°C durchgeführt werden.

[0078] Bei der Herstellung der Katalysatorkomponente A kann die reduzierende Reaktion in Gegenwart eines porösen Materials, wie ein anorganisches Oxid oder ein organisches Polymer, durchgeführt werden, so dass das feste Produkt das poröse Material durchdringen kann. Solche porösen Materialien weisen bei einem Porenradius von 20 bis 200 nm vorzugsweise ein Porenvolumen von mindestens $0,3$ ml/g und eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 300 μm auf. Beispiele für poröse anorganische Oxide schließen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 und Verbundoxide davon ein. Beispiele für poröse Polymere schließen poröse Polymere auf Polystyrolbasis, wie Polystyrol und Styrol-Divinylbenzol-Copolymere; poröse Polymere auf Polyacrylatbasis, wie Polyethylacrylat, Methylacrylat-Divinylbenzol-Copolymere, Polymethylmethacrylat und Methylmethacrylat-Divinylbenzol-Copolymere; und poröse Polymere auf Polyolefinbasis, wie Polyethylen, Ethylen-Methylacrylat-Copolymere und Polypropylen, ein. Von diesen porösen Substanzen werden SiO_2 , Al_2O_3 und Styrol-Divinylbenzol-Copolymere bevorzugt.

[0079] Die Organoaluminiumverbindungskomponente, die bei der Herstellung eines festen Ziegler-Katalysators verwendet wird, weist mindestens eine Aluminium-Kohlenstoff-Bindung in dem Molekül auf und kann typischerweise eine der folgenden allgemeinen Formeln haben.



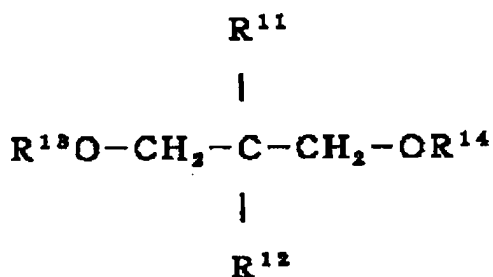
[0080] In den vorstehenden Formeln stehen R^4 bis R^8 jeweils für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffen und steht Y für ein Halogenatom, Wasserstoff oder einen Alkoxyrest. R^4 bis R^8 können jeweils gleich oder verschieden sein. Ebenso ist der Buchstabe m eine Zahl, so dass $2 \leq m \leq 3$ gilt.

[0081] Veranschaulichende Beispiele für die Organoaluminiumverbindungskomponente schließen Trialkylaluminium, wie Triethylaluminium und Triisobutylaluminium; Dialkylaluminiumhydride, wie Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; Dialkylaluminiumhalogenide, wie Diethylaluminiumchlorid und Diisobutylaluminiumchlorid; Gemische aus einem Trialkylaluminium mit einem Dialkylaluminiumhalogenid, wie ein Gemisch aus Triethylaluminium mit Diethylaluminiumchlorid; und Alkylalumoxane, wie Tetraethyldialumoxan und Tetrabutylalumoxan, ein. Von diesen Organoaluminiumverbindungen wird die Verwendung von Trialkylaluminium, einem Gemisch aus einem Trialkylaluminium mit einem Dialkylaluminiumhalogenid oder einem Alkylalumoxan bevorzugt. Die Verwendung von Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, einem Gemisch aus Triethylaluminium und Diethylaluminiumchlorid oder Tetraethyldialumoxan wird stärker bevorzugt.

[0082] Beispiele für die Elektronendonorkomponente, die bei der Herstellung eines festen Ziegler-Katalysators verwendet wird, schließen die folgenden, üblicherweise verwendeten Elektronendonoren ein: Elektronendonoren, die Sauerstoff enthalten, wie Alkohole, Phenole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, die Ester von organischen oder anorganischen Säuren, Ether, Säureamide und Säureanhydride; und Elektronendonoren, die Stickstoff enthalten, wie Ammoniak, Amine, Nitrile und Isocyanate. Von diesen Elektronendonorkomponenten werden anorganische Säureester und Ether bevorzugt.

[0083] Bevorzugte anorganische Säureester schließen Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}^9_n\text{Si}(\text{OR}^{10})_{4-n}$ ein (wobei R^9 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen oder ein Wasserstoffatom steht, R^{10} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffen steht und der Buchstabe n so ist, dass $0 \leq n < 4$ gilt). Veranschaulichende Beispiele schließen Tetrabutoxysilan, Butyltrimethoxysilan, tert-Butyl-n-propyldimethoxysilan, Dicyclopentylmethoxysilan und Cyclohexylethylmethoxysilan ein.

[0084] Bevorzugte Ether schließen Dialkylether und Dietherverbindungen der allgemeinen Formel



ein. In der vorstehenden Formel stehen R^{11} bis R^{14} jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl-, alicyclischen Kohlenwasserstoff-, Aryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, auch wenn R^{11} oder R^{12} für ein Wasserstoffatom stehen können. Veranschaulichende Beispiele schließen Dibutylether, Di-amylether, 2,2-Diisobutyl-1,3-dimethoxypropan und 2,2-Dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropan ein.

[0085] Von diesen Elektronendonorkomponenten wird eine Organosiliciumverbindung der allgemeinen Formel $\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{Si}(\text{OR}^{17})_2$ besonders bevorzugt. Hier steht R^{15} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bei dem die Kohlenstoffatome, die an das Silicium angrenzen, sekundär oder tertiär sind. Veranschaulichende Beispiele schließen verzweigte Alkylreste, wie Isopropyl, sec-Butyl, tert-Butyl und tert-Amyl; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl; Cycloalkenylreste, wie Cyclopentenyl; und Arylreste, wie Phenyl und Toly, ein. In dieser Formel steht R^{16} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wofür veranschaulichende Beispiele geradkettige Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Pentyl; verzweigte Alkylreste, wie Isopropyl, sec-Butyl, tert-Butyl und tert-Amyl; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl und Cyclohexyl; Cycloalkenylreste, wie Cyclopentenyl; und Arylreste, wie Phenyl und Toly, einschließen. Ebenso steht in der vorstehenden Formel R^{17} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und steht vorzugsweise für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Veranschaulichende Beispiele für Organosiliciumverbindungen, die als solche Elektronendonorkomponenten verwendet werden können, schließen tert-Butyl-n-propyldimethoxysilan, Dicyclopentyl-dimethoxysilan und Cyclohexylethyldimethoxysilan ein.

[0086] Bei der Herstellung eines festen Ziegler-Katalysators wird die Organoaluminiumverbindungskomponente in einer Menge von im Allgemeinen 1 bis 1.000 mol und vorzugsweise 5 bis 800 mol pro mol von Titanatomen in der Katalysatorkomponente A verwendet. Die Elektronendonorkomponente wird in einer Menge von im Allgemeinen 0,1 bis 2.000 mol, vorzugsweise 0,3 bis 1.000 mol und stärker bevorzugt 0,5 bis 800 mol pro mol von Titanatomen in der Katalysatorkomponente A verwendet.

[0087] Katalysatorkomponente A, die Organoaluminiumverbindungskomponente und die Elektronendonorkomponente können miteinander in Kontakt gebracht werden, bevor sie in den mehrstufigen Polymerisationsreaktor eingespeist werden, oder sie können getrennt in den mehrstufigen Polymerisationsreaktor eingespeist, dann innerhalb des Reaktors in Kontakt gebracht werden. In einer anderen Ausführungsform können beliebige zwei dieser Komponenten zuerst miteinander in Kontakt gebracht werden und die verbliebene Komponente nachfolgend in Kontakt gebracht werden, oder die jeweiligen Komponenten können miteinander in einer Vielzahl von aufgeteilten Anteilen in Kontakt gebracht werden.

[0088] Beispiele für Metallocenverbindungen, die verwendet werden können, um den festen Katalysator vom Metallocentyp herzustellen, schließen Übergangsmetallverbindungen der folgenden allgemeinen Formel ein.

L_xM

[0089] In der Formel steht M für ein Übergangsmetall, steht x für eine Zahl, die der Atomwertigkeit des Übergangsmetalls M genügt, und steht L für einen Liganden, der an das Übergangsmetall gebunden ist. Mindestens ein Vorkommen von L ist ein Ligand mit einem Cyclopentadienylgrundgerüst.

[0090] Das Übergangsmetall M ist vorzugsweise ein Atom aus den Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems der Elemente (IUPAC, 1989) und stärker bevorzugt Titan, Zirkon oder Hafnium.

[0091] Liganden L mit einem Cyclopentadienylgrundgerüst werden durch (substituierte) Cyclopentadienylreste, (substituierte) Indenylreste und (substituierte) Fluorenylreste veranschaulicht. Veranschaulichende Beispiele schließen Cyclopentadienyl, Methylcyclopentadienyl, tert-Butylcyclopentadienyl, Dimethylcyclopentadienyl, tert-Butylmethylcyclopentadienyl, Methylisopropylcyclopentadienyl, Trimethylcyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl, Indenyl, 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl, 2-Methylindenyl, 3-Methylindenyl, 4-Methylindenyl, 5-Methylindenyl, 6-Methylindenyl, 7-Methylindenyl, 2-tert-Butylindenyl, 3-tert-Butyl-

lindenyl, 4-tert-Butylindenyl, 5-tert-Butylindenyl, 6-tert-Butylindenyl, 7-tert-Butylindenyl, 2,3-Dimethylindenyl, 4,7-Dimethylindenyl, 2,4,7-Trimethylindenyl, 2-Methyl-4-isopropylindenyl, 4,5-Benzindenyl, 2-Methyl-4,5-benzindenyl, 4-Phenylindenyl, 2-Methyl-5-phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl, 2-Methyl-4-naphthylindenyl, Fluorenyl, 2,7-Dimethylfluorenyl, 2,7-Di-tert-butylfluorenyl und substituierte Varianten der vorstehenden ein. In Fällen, wo es eine Vielzahl von Liganden mit einem Cyclopentadienylgrundgerüst gibt, können diese Liganden wechselseitig gleich oder verschieden sein.

[0092] Andere Liganden L als diejenigen mit einem Cyclopentadienylgrundgerüst werden durch Heteroatom tragende Reste, Halogenatome und Kohlenwasserstoffreste (ausschließlich der Reste mit einem Anionen- grundgerüst vom Cyclopentadientyp) veranschaulicht.

[0093] Beispiele für das Heteroatom in den Heteroatom tragenden Resten schließen Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Phosphoratome ein. Solche Reste werden durch Alkoxyreste, Aryloxyreste, Thioalkoxyreste, Thioaryloxyreste, Alkylaminoreste, Arylaminoreste, Alkylphosphinoreste, Arylphosphinoreste und aromatische oder aliphatische heterocyclische Reste, die am Ring mindestens ein Atom, ausgewählt aus Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Phosphoratomen, aufweisen, veranschaulicht. Veranschaulichende Beispiele für die Halogenatome schließen Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodatome ein. Die Kohlenwasserstoffreste werden durch Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und Alkenylreste veranschaulicht.

[0094] Zwei oder mehrere Liganden L können direkt miteinander verknüpft sein oder können durch einen Rest verknüpft sein, der mindestens einen Typ von Atom, ausgewählt aus Kohlenstoff-, Silicium-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Phosphoratomen, enthält.

[0095] Veranschaulichende Beispiele für solche Reste schließen Alkylreste, wie Methylen, Ethylen und Propylen; substituierte Alkylreste, wie Dimethylmethylen (Isopropyliden) und Diphenylmethylen; Silylreste; substituierte Silylreste, wie Dimethylsilylen, Diethylsilylen, Diphenylsilylen, Tetramethyldisilylen und Dimethoxysilylen; und Heteroatome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, ein. Von diesen werden Methylen, Ethylen, Dimethylmethylen (Isopropyliden), Diphenylmethylen, Dimethylsilylen, Diethylsilylen, Diphenylsilylen und Dimethoxysilylen besonders bevorzugt.

[0096] Veranschaulichende Beispiele für Metallocenverbindungen schließen Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkondichlorid, Bis(indenyl)zirkondichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkondichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkondichlorid, Dimethylsilylenbis(trimethylcyclopentadienyl)zirkondichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkondichlorid und Dimethylsilyl(tetramethylcyclopentadienyl)(3,5-di-tert-butyl-2-phenoxy)titandichlorid ein. Zusätzliche Beispiele schließen Verbindungen ein, bei denen das Dichlorid durch Dimethoxid- oder Diphenoxidreste ersetzt wurde.

[0097] Cokatalysatorkomponenten, die bei der Herstellung von festen Katalysatoren des Metallocentyps verwendet werden können, schließen Organoaluminiumoxyverbindungen, Organoaluminiumverbindungen und Borverbindungen ein.

[0098] Veranschaulichende Beispiele für die Organoaluminiumoxyverbindungen schließen Tetramethyldialuminoxan, Tetraethyldialuminoxan, Tetrabutylaluminoxan, Tetrahexyldialuminoxan, Methylaluminoxan, Ethylaluminoxan, Butylaluminoxan und Hexylaluminoxan ein.

[0099] Veranschaulichende Beispiele für Organoaluminiumverbindungen schließen Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium und Tri-n-hexylaluminium ein.

[0100] Veranschaulichende Beispiele für Borverbindungen schließen Tris(pentafluorphenyl)boran, Triphenylcarbenium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und N,N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat ein.

[0101] Der körnchenförmige Träger, der bei der Herstellung von festen Metallocenkatalysatoren verwendet werden kann, ist vorzugsweise eine poröse Substanz, wofür veranschaulichende Beispiele anorganische Oxide, wie SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO und ThO₂; Tone oder Tonminerale, wie Smektit, Montmorillonit, Hektorit, Laponite und Saponit; und organische Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen und Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, einschließen.

[0102] Feste Katalysatoren des Metallocentyps, die verwendet werden können, schließen diejenigen ein, die beispielsweise in JP-A-60-35006, 60-35007, 60-35008, 61-108610, 61-276805, 61-296008, 63-89505,

3-234709, WO-97/09882, JP-A-6-336502 und 7-224106 erwähnt werden.

[0103] Wenn ein fester Katalysator vom Metallocentyp bei der Olefinpolymerisation verwendet wird, kann eine Cokatalysatorkomponente, wie eine Organoaluminiumverbindung oder eine Borverbindung, damit verwendet werden, falls notwendig. In solchen Fällen können der feste Katalysator vom Metallocentyp und die Cokatalysatorkomponente miteinander in Kontakt gebracht werden, bevor sie in den Polymerisationsreaktor eingespeist werden, oder sie können getrennt in den Polymerisationsreaktor eingespeist und innerhalb des Reaktors in Kontakt gebracht werden. In einer anderen Ausführungsform können die jeweiligen Komponenten miteinander in einer Vielzahl von aufgeteilten Anteilen in Kontakt gebracht werden.

[0104] Der mittlere, massenbezogene Teilchendurchmesser des vorstehenden Olefinpolymerisationskatalysators beträgt im Allgemeinen 5 bis 150 μm . Bei einem Gasphasenpolymerisationsreaktor ist es insbesondere, um das Verteilen von Teilchen an die Außenseite des Reaktors zu unterdrücken, wünschenswert, einen Katalysator mit einem mittleren, massenbezogenen Teilchendurchmesser von vorzugsweise mindestens 10 μm und stärker bevorzugt mindestens 15 μm zu verwenden. Der Polymerisationskatalysator kann in der vorliegenden Ausführungsform Zusatzstoffe enthalten, wie ein Fluidisierungshilfsstoff und ein antistatischer Zusatzstoff. Zusammen mit dem Polymerisationskatalysator der vorliegenden Ausführungsform kann auch gleichzeitig ein Mittel zur Kettenübertragung, wie Wasserstoff, zum Zweck der Regulierung des Molekulargewichts des Polymers genutzt werden.

[0105] Der Olefinpolymerisationskatalysator kann ein so genannter Präpolymerisationskatalysator sein, welcher zuerst die Polymerisation in einer kleinen Menge an Olefin auslöst. Beispiele für Olefine, die bei der Präpolymerisation verwendet werden können, schließen die Olefine ein, die bei der vorstehend beschriebenen Polymerisation verwendet werden können. In diesem Fall kann ein einziger Typ von Olefin allein verwendet werden, oder zwei oder mehrere unterschiedliche Olefine können miteinander verwendet werden.

[0106] Verfahren zum Herstellen des Präpolymerisationskatalysators schließen Aufschläämpolymerisation und Gasphasenpolymerisation ein, sind aber nicht darauf begrenzt. Von diesen wird Aufschläämpolymerisation bevorzugt. Die Verwendung der letzteren bei der Herstellung ist manchmal ökonomisch von Vorteil. Die Herstellung kann unter Verwendung eines chargenweisen Systems, eines Systems vom halbkontinuierlichen Typ oder eines kontinuierlichen Systems durchgeführt werden.

[0107] Der mittlere, massenbezogene Teilchendurchmesser des Präpolymerisationskatalysators beträgt im Allgemeinen 5 bis 1.000 μm . Bei einem Gasphasenpolymerisationsreaktor insbesondere, um das Verteilen an die Außenseite des Reaktors zu minimieren, beträgt der mittlere, massenbezogene Teilchendurchmesser vorzugsweise mindestens 10 μm und stärker bevorzugt mindestens 15 μm . Darüber hinaus ist es wünschenswert, dass die Menge an Präpolymerisationskatalysator mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 20 μm und insbesondere weniger als 10 μm gering ist.

[0108] Der Polymerisationskatalysator kann als eine Suspension in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder dergleichen in den Reaktor eingeführt werden. Die Einführung durch Mitreißen mit Monomergas oder einem inerten Gas, wie Stickstoff, ist auch möglich.

Polyolefinherstellungsverfahren

[0109] Als Nächstes wird das Verfahren zum Herstellen eines Polyolefins unter Verwendung eines solchen Systems beschrieben. Zuerst werden Polyolefinteilchen, die eine Katalysatorkomponente mit Polymerisationsaktivität enthalten, in dem Olefinpräpolymerisationsreaktor **5** mit einem bekannten Verfahren unter Verwendung eines Olefinpolymerisationskatalysators erzeugt.

[0110] Getrennt von dem vorstehenden wird ein Olefinmonomergas über Leitung L30 in den Olefinpolymerisationsreaktor **10A** aus der Düse **40** eingespeist, der Druck wird auf den Polymerisationsdruck angehoben und das Innere des Zylinders **12** wird erhitzt. Der Polymerisationsdruck, der jeder Druck innerhalb eines Bereichs sein kann, bei dem das Olefin im Reaktor als eine Gasphase vorliegen kann, beträgt im Allgemeinen von Normaldruck bis 10 MPaG, vorzugsweise von 0,2 bis 8 MPaG und stärker bevorzugt von 0,5 bis 5 MPaG. Bei einem Polymerisationsdruck unterhalb von Normaldruck kann die Produktivität abnehmen. Andererseits können bei einem Reaktionsdruck über 10 MPaG die Ausrüstungskosten für den Reaktor hoch werden. Die Polymerisationstemperatur variiert in Abhängigkeit vom Typ des Monomers, dem Molekulargewicht des Produkts und weiteren Faktoren, auch wenn eine Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Olefinpolymers und vorzugsweise mindestens 10°C niedriger als der Schmelzpunkt wünschenswert ist. Genauer gesagt beträgt die Tempera-

tur vorzugsweise 0 bis 120°C, stärker bevorzugt 20 bis 100°C und noch stärker bevorzugt 40 bis 100°C. Es wird bevorzugt, die Polymerisation in einer Umgebung durchzuführen, die im Wesentlichen frei von Feuchtigkeit ist. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit kann die Polymerisationsaktivität des Polymerisationskatalysators erniedrigen. Ebenso kann das Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid innerhalb des Polymerisationsreaktionssystems die Polymerisationsaktivität erniedrigen.

[0111] Als Nächstes werden Polyolefinteilchen mit einem Teilchendurchmesser von etwa 0,5 mm bis etwa 5,0 mm, welche getrennt mit einem bekannten Verfahren erhalten wurden, in den Zylinder **12** durch eine Einspeiseleitung (nicht gezeigt), die mit Leitung L5 verbunden ist, eingespeist. Die Polyolefinteilchen, die in den Zylinder **12** eingespeist werden, sind sehr oft Teilchen, die keine Katalysatorkomponente mit einer Polymerisationsaktivität enthalten, auch wenn das Vorhandensein einer Katalysatorkomponente mit einer Polymerisationsaktivität im Inneren der Teilchen annehmbar ist.

[0112] Wenn Polyolefinteilchen in den Zylinder **12** eingespeist werden, während ein Olefinmonomergas aus der Düse **40** eingespeist wird, wie in **Fig. 2** gezeigt, bildet sich eine Strahlschicht aus Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone **25**. Das heißt, unter der Einwirkung des Gases aus der Gaseinlassöffnung verringert sich die Teilchenkonzentration in der Nähe der Mittelachse des Zylinders **12** in der Reaktionszone **25** und es bildet sich ein Strahl, in dem Teilchen zusammen mit dem Gas nach oben strömen. Unterdessen bildet sich eine ringförmige Struktur von Teilchen, die in der Art eines Wanderbetts unter dem Einfluss der Schwerkraft fallen, an dessen Rand, was die Kreisbewegung der Teilchen innerhalb der Reaktionszone **25** bewirkt.

[0113] Sobald sich die Strahlschicht innerhalb jeder Reaktionszone **25** gebildet hat, werden die Polyolefinteilchen, die eine Katalysatorkomponente mit einer Polymerisationsaktivität enthalten, die in dem Präpolymerisationsreaktor **5** erzeugt wurden, aus der Leitung L5 in den Zylinder **12** mit einer konstanten Geschwindigkeit pro Zeiteinheit eingespeist, wodurch der Betrieb des Olefinpolymerisationsreaktors **10A** im Fließgleichgewicht eingeleitet wird. In dem Maße, wie die Polyolefinteilchen, die eine Katalysatorkomponente mit einer Polymerisationsaktivität enthalten, innerhalb jeder Reaktionszone **25** wachsen, fallen sie nacheinander durch die obere Fallrohre **35a** und in die Reaktionszone **25** darunter und werden schließlich aus dem unteren Fallrohr **35b** ausgestoßen.

[0114] Unterdessen bildet ein Teil des Gases, das Olefinmonomer enthält, einen Strahl und fegt am Teilchenbett vorbei, während der Rest des Gases in den Teil des Teilchenbetts diffundiert, der eine ringförmige Struktur aufweist. Auf diese Weise machen das Gas, das Olefin enthält, und die Polyolefinteilchen einen Feststoff-Gas-Kontakt durch und die Wirkung des Katalysators innerhalb der Polyolefinteilchen bewirkt, dass die Olefinpolymerisationsreaktion fortschreitet, was zu Wachstum der Polyolefinteilchen führt.

[0115] Damit sich eine stabile Strahlschicht in jeder Reaktionszone **25** bildet, wird es bevorzugt, dass die folgenden Betriebsbedingungen erfüllt sind; d. h. dass die oberflächliche Geschwindigkeit des Gases U_0 gleich der oder größer als die minimale oberflächliche Geschwindigkeit des Gases U_{ms} ist, bei der sich eine Strahlschicht bilden kann. Außer von den physikalischen Eigenschaften des Pulvers und der Gase, die gehandhabt werden, wird die minimale oberflächliche Geschwindigkeit des Gases U_{ms} auch von der Gestalt des Polymerisationsreaktors beeinflusst. Verschiedene Formeln sind zum Berechnen der minimalen oberflächlichen Geschwindigkeit des Gases U_{ms} vorgeschlagen worden. Ein Beispiel ist die nachstehende Formel (1).

$$U_{ms} = \frac{d_p}{d_B} \left(\frac{d_A}{d_B} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{2gL_s(\rho_s - \rho_G)}{\rho_G}} \times \left(\frac{\rho_G}{\rho_{Luft}} \right)^{0,2} \dots\dots(1)$$

[0116] In dieser Formel steht d_p für den Teilchendurchmesser, steht ρ_s für die Teilchendichte, steht ρ_G für die Gasdichte unter den Bedingungen von Druck und Temperatur der Reaktionszone, steht ρ_{Luft} für die Dichte von Luft unter Bedingungen von Zimmertemperatur und steht L_s für die Höhe der Strahlschicht.

[0117] Die Höhe der Strahlschicht L_s innerhalb der Reaktionszone **25** ist gleich der oder kleiner als die maximale Höhe der Strahlschicht $L_{s_{MAX}}$, bei der sich eine Strahlschicht bilden kann, und ist nicht besonders begrenzt, vorausgesetzt dass sie gleich der oder kleiner als die maximale Höhe der Strahlschicht $L_{s_{MAX}}$ ist. Verschiedene Formeln zum Berechnen der maximalen Höhe der Strahlschicht $L_{s_{MAX}}$ sind vorgeschlagen worden, wovon eine die nachstehende Formel (2) ist.

$$\frac{L_{S_{MAX}}}{d_B} = \frac{d_B}{d_A} \left\{ 0,218 + \frac{0,005(\rho_S - \rho_G)gd_A}{\rho_G u_t u_{mf}} \right\} \dots\dots(2)$$

[0118] In dieser Formel steht u_t für die Endgeschwindigkeit der Teilchen und steht u_{mf} für die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit.

[0119] Unter dem Gesichtspunkt des Volumenwirkungsgrads und des Ermöglichens der Bildung einer stabileren Strahlschicht wird es bevorzugt, dass die Höhe der Strahlschicht L_s höher ist als die röhrenförmige Prallfläche **30**.

[0120] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, kann nach dem Erhalten eines Kondensats durch Kondensieren von einigem oder dem gesamten Gas, das Olefin enthält, das aus dem Olefinpolymerisationsreaktor entfernt wurde, das Kondensat in den Zylinder **12** aus einer Düse **50**, die sich an einer Zwischenstufe des Zylinders **12** befindet, eingespeist werden. Dies ermöglicht, dass das Olefinmonomer, das durch die Polymerisationsreaktion verbraucht wurde, nachgefüllt wird. Außerdem ist, wenn das flüssige Olefinmonomer innerhalb des Zylinders **12** verdampft, auch Wärmeabfuhr aus den Polyolefinteilchen wegen der latenten Verdampfungswärme möglich. Bei der Mehrzahl von Reaktionszonen **25** innerhalb des Zylinders **12** ist wegen der Reaktionswärme in der Regel die Temperatur einer Reaktionszone **25** höher, je weiter oben sich die Reaktionszone **25** innerhalb des Zylinders **12** befindet, was zu einer Temperaturdifferenz zu niedrigeren Reaktionszonen **25** führt. Folglich wird, um die Temperatur auszugleichen, flüssiges Olefinmonomer aus einer Düse **50**, die an einer Zwischenstufe des Zylinders **12** bereitgestellt ist, eingespeist, wodurch ermöglicht wird, dass diese Temperaturdifferenz auf einem Minimum gehalten werden kann.

[0121] Bei dem Olefinpolymerisationsreaktor **10A** gemäß der vorliegenden Ausführungsform bilden sich mehrere Strahlschichten innerhalb des Zylinders **12**, was es ermöglicht, dass die Teilchenverweilzeitverteilung schmaler gemacht werden kann. Demgemäß ist es bei der kontinuierlichen Herstellung von Olefinpolymer möglich, Olefinpolymer mit einer ausgezeichneten strukturellen Einheitlichkeit herzustellen. Darüber hinaus kann, wenn die Herstellungsbedingungen geändert werden sollen, die Menge an Produkt, das nicht den Spezifikationen entspricht, welches als Folge davon auftritt, auf ein zufrieden stellendes Maß gesenkt werden, da Polyolefinteilchen, die vor der Änderung der Bedingungen polymerisiert wurden, leicht aus dem Zylinder **12** ausgestoßen werden können. Ebenso können, indem die Deflektoren **20** bereitgestellt werden, um das Verteilen von Teilchen aus der Strahlschicht zu unterdrücken, die Freiraumzonen verkürzt werden, was es ermöglicht, dass ein hoher Volumenwirkungsgrad erreicht werden kann.

[0122] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorstehende Ausführungsform begrenzt. Beispielsweise werden in der vorstehenden Ausführungsform Fallrohre **35a** als die Vorrichtung zum Transferieren von Polyolefinteilchen aus einer stromaufwärtigen Reaktionszone in eine stromabwärtige Reaktionszone eingesetzt. Jedoch ist es stattdessen möglich, dass die Polyolefinteilchen durch ein Ejektorsystem transferiert werden. Der Olefinpolymerisationsreaktor **10B** des Polyolefinherstellungssystems **100B**, das in [Fig. 3](#) gezeigt wird, weist eine Transfervorrichtung auf Ejektorenbasis auf. In einer anderen Ausführungsform ist es, auch wenn es nicht gezeigt wird, möglich, eine Transfervorrichtung zu verwenden, die als ein Doppelklappen- oder ein Doppelblasensystem bezeichnet werden, welches zwei räumlich getrennte An-Aus-Ventile verwendet, die an einer Zirkulationsleitung bereitgestellt werden, um den Pulvertransfer durchzuführen.

[0123] Die Transfervorrichtung des Olefinpolymerisationsreaktors **10B** weist eine Teilchenentnahmeleitung L31, welche Polyolefinteilchen aus einer stromaufwärtigen Reaktionszone **25** entnimmt, einen Ejektor **32**, der am vorderen Ende der Teilchenentnahmeleitung L31 bereitgestellt ist, und eine Teilcheneinspeiseleitung L33, welche Polyolefinteilchen aus dem Ejektor **32** in einen stromabwärtigen Reaktionszone **25** einspeist, auf. Außerdem befindet sich ein An-Aus-Ventil an einer Zwischenposition an der Teilchenentnahmeleitung L31. Der Ejektor **32** und der Dampf-Flüssigkeiten-Abscheider **66** sind miteinander durch eine Leitung L36 verbunden, an welcher ein Kompressor (nicht gezeigt) angeordnet ist. Ein Teil des rezirkulierten Gases, das durch den Gas-Flüssigkeiten-Abscheider **66** abgetrennt wurde, wird als Gas für den Betrieb des Ejektors eingespeist.

[0124] In den vorstehenden Ausführungsformen wird ein Olefinpolymerisationsreaktor, bei dem fünf Strahlschichten in der vertikalen Richtung erzeugt werden, beschrieben. Jedoch ist die Anzahl von Strahlschichten nicht auf fünf begrenzt und kann sogar eins betragen. Unter dem Gesichtspunkt des Erreichens einer ausreichenden Pfropfenströmungswirkung beträgt die Anzahl der Strahlschichten vorzugsweise mindestens drei und stärker bevorzugt mindestens sechs. Darüber hinaus muss die Mehrzahl der Strahlschichten nicht notwendigerweise in der vertikalen Richtung gebildet werden. Beispielsweise kann eine Mehrzahl von Reaktoren, wobei

sich jeweils eine einzelne Stahlschicht im Inneren bildet, in einer horizontalen Richtung angeordnet und in Reihe gekoppelt sein. Ebenso wird es bei Reaktorentwurf und dem Verfahren zur Steuerung des Betriebs bevorzugt, das Volumen jeder Reaktorstufe zu planen und die Raum- oder Verweilzeit der Polyolefinteilchen so zu steuern, dass die Verweilzeitverteilung der Polyolefinteilchen schmaler wird und die Menge an Polyolefin, die auf jeder Stufe (einschließlich des Olefinpräpolymerisationsreaktors **5**) hergestellt wird, einheitlicher gemacht wird.

[0125] Darüber hinaus in den vorstehenden Ausführungsformen ein Fall, bei dem eine Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** in der Nähe der Gaseinlassöffnung der zweiten röhrenförmigen Prallfläche **30** von oben angeordnet ist. Jedoch können die Positionen und die Anzahl der Einspeiseöffnungen für Flüssigkeit **50** in geeigneter Weise gemäß dem Typ von Polyolefinteilchen, der hergestellt werden soll, festgelegt werden. Beispielsweise muss es nicht notwendig sein, Einspeiseöffnungen für Flüssigkeit **50** bereitzustellen, wenn die Temperaturen der jeweiligen Reaktionszonen **25** mit anderen Mitteln ausgeglichen werden können. In einer anderen Ausführungsform kann eine Einspeiseöffnung für Flüssigkeit **50** in der Nähe der Gaseinlassöffnung an jeder der röhrenförmigen Prallflächen **30** bereitgestellt werden.

[0126] Außerdem weist jedes der Fallrohre **35a** und **35b**, das in einer der vorstehenden Ausführungsformen erwähnt wurde, ein oberes Ende auf, das über eine röhrenförmige Prallfläche **30** hervor steht. Jedoch können in Fällen, wo die Polyolefinteilchen am Fließen zwischen den äußeren Oberflächen dieser Fallrohre **35a** und **35b** und der inneren Oberfläche des Zylinders **12** oder den inneren Oberflächen der röhrenförmigen Prallflächen **30** gehindert werden, die Fallrohre **35a** und **35b** so gebaut sein, dass sie nicht über die inneren Oberflächen der jeweiligen röhrenförmigen Prallflächen **30** hervor stehen. In einem solchen Fall kann geeigneterweise ein Mechanismus (z. B. ein An-Aus-Ventil) zum Regulieren der Menge an Teilchen, welche von einer oberen Reaktionszone **25** in eine untere Reaktionszone **25** herunterfallen, an jedem Fallrohr bereitgestellt werden.

[0127] Als Nächstes wird eine bevorzugte Anordnung des Polyolefinherstellungssystems, welches einen Massepolymerisationsreaktor als den Olefinpräpolymerisationsreaktor einsetzt und ein Ejektorsystem als die Transfervorrichtung einsetzt, ausführlich beschrieben, wobei auf [Fig. 4](#) Bezug genommen wird. Das Polyolefinherstellungssystem **100C**, das in [Fig. 4](#) gezeigt wird, schließt einen Massepolymerisationsreaktor **5** und einen Olefinpolymerisationsreaktor **10C** ein, der im Inneren sowohl obere als auch untere Reaktionszonen **25** aufweist.

[0128] Der Massepolymerisationsreaktor **5** polymerisiert ein Olefin in einer flüssigen Phase, die einen Olefinpolymerisationskatalysator enthält, wodurch sich Polyolefinteilchen bilden. Die Polyolefinteilchen, die sich in dem Massepolymerisationsreaktor **5** bilden, laufen durch eine Leitung **L5** zusammen mit flüssigem Olefin und werden in den Olefinpolymerisationsreaktor **10C** eingespeist. Eine Düse **68** zum Einspeisen einer Aufschlämmung in die obere Reaktionszone **25** wird, wie in [Fig. 4](#) gezeigt, an einer niedrigeren Position als das Pulverniveau **85** der Strahlschicht bereitgestellt. Wenn die Aufschlämmung in die Reaktionszone **25** aus einer niedrigeren Position als das Pulverniveau **85** eingespeist wird, wird es bevorzugt, die Einspeisegeschwindigkeit der Aufschlämmung so zu regulieren, dass die oberflächliche Geschwindigkeit nachfolgend auf die Vergasung des flüssigen Olefins innerhalb der Aufschlämmung nicht die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit (Umf) der Polyolefinteilchen, die innerhalb der Reaktionszone **25** gehalten werden, übersteigt. Indem die Einspeisegeschwindigkeit der Aufschlämmung auf diese Weise reguliert wird, ist es möglich, vollständig zu verhindern, dass der Strömungszustand der Strahlschicht mit der Vergasung des flüssigen Olefins innerhalb der Reaktionszone **25** instabil wird.

[0129] Bei der eben beschriebenen Anordnung wird die Aufschlämmung aus einer niedrigeren Position als das Pulverniveau **85** eingespeist. Jedoch ist die Position zum Einspeisen der Aufschlämmung nicht auf eine solche Position begrenzt. Beispielsweise kann die Düse **68** an einer höheren Position als das Pulverniveau **85** bereitgestellt werden. Dies hat den Vorteil, dass, selbst wenn die Menge an Aufschlämmung, die pro Zeiteinheit eingespeist wird, verhältnismäßig hoch gemacht wird, der Strömungszustand der Strahlschicht davon abgehalten werden kann, mit der Vergasung des flüssigen Olefins instabil zu werden.

[0130] Wie in [Fig. 4](#) gezeigt, speist eine Gaseinspeiseöffnung **40**, die an der Unterseite des Zylinders **12** bereitgestellt ist, ein gasförmiges Olefinmonomer an der Unterseite des Zylinders **12** mittels einer Leitung **L30** und eines Kompressors **54** ein. Eine Gasentnahmeöffnung **61** wird an der Oberseite des Zylinders **12** bereitgestellt. Gase, die durch den Zylinder **12** aufgestiegen sind, werden durch eine Leitung **L40** an die Außenseite ausgestoßen, und mit dem Gas mitgerissene Teilchen werden durch einen Zyklon **62** entfernt, der gegebenenfalls bereitgestellt wird. Die Gase laufen durch einen Kompressor **64** und einen Wärmetauscher **65**, werden dann in Leitung **L30** über Leitung **L35** eingespeist und rezirkuliert.

[0131] Wie vorstehend beschrieben, verwendet der Olefinpolymerisationsreaktor **10C** ein Ejektorsystem als die Transfervorrichtung. Diese Transfervorrichtung schließt eine Teilchenentnahmeleitung L31, welche Polyolefinteilchen aus der oberen Reaktionszone **25** entnimmt, einen Ejektor **32**, der am vorderen Ende der Teilchenentnahmeleitung L31 bereitgestellt ist, und eine Teilcheneinspeiseleitung L33, welche Polyolefinteilchen aus dem Ejektor **32** in eine untere Reaktionszone **25** einspeist, ein. Ein An-Aus-Ventil **80** befindet sich entlang der Teilchenentnahmeleitung L31. Die Leitungen **38** sind mit der Teilchenentnahmeleitung L31 auf der stromaufwärtigen Seite und der stromabwärtigen Seite dieses An-Aus-Ventils **80** verbunden, was ermöglicht, dass ein Gas zum Verhindern von Verstopfen in die Teilchenentnahmeleitung L31 über die Gaseinspeiseleitungen L38 eingespeist wird.

[0132] Ein Teil des Gases, das durch den Kompressor **64** unter Druck gesetzt wurde, wird durch Leitung L37 in den Ejektor **32** eingespeist. Dieses Gas wird zum Betrieb des Ejektors verwendet. Außerdem wird ein Teil des Gases, das durch den Kompressor **64** unter Druck gesetzt wurde, durch die Leitungen L38 in die Teilchenentnahmeleitung L31 auf den stromaufwärtigen und stromabwärtigen Seiten des An-Aus-Ventils **80** eingespeist. Dieses Gas wird verwendet, um das Verstopfen des An-Aus-Ventils **80** und des Ejektors **32** zu verhindern.

[0133] Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases zum Betreiben des Ejektors ist nicht besonders begrenzt, vorausgesetzt es ist eine Menge, die in der Lage ist, die Polyolefinteilchen auszustoßen. Die verwendete Menge an Gas, um Verstopfen zu verhindern, beträgt vorzugsweise etwa 10 Volumenteile pro 100 Volumenteilen des Gases zum Betreiben des Ejektors. Um zuverlässig das Verstopfen des An-Aus-Ventils **80** und des Ejektors **32** zu verhindern, wird es bevorzugt, dass das Gas konstant durch die Leitungen L38 in die stromaufwärtigen und stromabwärtigen Seiten des An-Aus-Ventils **80** während des Betriebs des Olefinpolymerisationsreaktors **10C** eingespeist wird, unabhängig vom offenen oder geschlossenen Zustand des An-Aus-Ventils **80**.

[0134] Der Olefinpolymerisationsreaktor **10C** weist Füllstandsmessgeräte des kapazitiven Typs **93** und Differentialdruckmessgeräte **90** zum Messen der Höhen der Strahlschichten auf (die Positionen der Pulverniveaus **85**). Die Verwendung von sowohl den Füllstandsmessgeräten des kapazitiven Typs **93** als auch den Differentialdruckmessgeräten **90** ermöglicht es, dass die Verschiebungen der Pulverniveaus **85** genauer verstanden werden. Um ein Verstopfen der Verbindungsleitungen zu den Differentialdruckmessgeräten **90** zu verhindern, wird es bevorzugt, dauernd oder periodisch Ausblasen der Leitung durchzuführen.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0135] Ein zylindrischer Kaltmodellreaktor, der aus transparentem Polyvinylchlorid gemacht ist und zwei Strahlschichten im Inneren des Zylinders bilden kann, wurde beschafft, um die Verweilzeitverteilung in einem Olefinpolymerisationsreaktor gemäß der vorliegenden Erfindung zu untersuchen. Diese Einheit wies zwei röhrenförmige Prallflächen von umgedrehter konischer Form mit einer Gaseinlassöffnung darin auf, wobei jede davon mit einem konischen Deflektor kombiniert wurde, welche vertikal und koaxial innerhalb des Zylinders angeordnet wurden.

[0136] Der zylindrische Kaltmodellreaktor wies einen Innendurchmesser d_B von 500 mm auf und die Gaseinlassöffnung am unteren Ende von jeder röhrenförmigen Prallfläche wies einen Durchmesser d_A von 100 mm auf. Demgemäß betrug im vorliegenden Beispiel das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser der Gaseinlassöffnung d_A und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,2.

[0137] Der Neigungswinkel zwischen den inneren Oberflächen der röhrenförmigen Prallflächen von umgedrehter konischer Form und der Horizontalen und der Neigungswinkel zwischen den äußeren Oberflächen der Deflektoren und der Horizontalen betrug jeweils 65° . Die zwei röhrenförmigen Prallflächen mit einer umgedrehten konischen Form wurden jeweils mit einem Fallrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm versehen. Die konischen Deflektoren wiesen einen Innendurchmesser am unteren Ende von 300 mm auf und waren im Inneren hohl.

[0138] Das Gas, das in die Einheit eingeführt wurde, war Luft von Zimmertemperatur, welche bei einer Geschwindigkeit von $7,5 \text{ m}^3$ pro Minute eingespeist wurde. Die verwendeten Teilchen waren Polypropylenteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von $1.100 \text{ }\mu\text{m}$. Die obere Reaktionszone und die untere Reaktionszone wurden jeweils mit 30 kg Polypropylenteilchen gefüllt, und Strahlschichten wurden in den entsprechenden Reaktionszonen erzeugt, indem Gas bei der vorstehend angegebenen Geschwindigkeit von der Gaseinlassöffnung

in der unteren röhrenförmigen Prallfläche eingespeist wurde.

[0139] Eine Menge an Polypropylenteilchen, die mit der Menge, die kontinuierlich aus dem Fallrohr ausgestoßen wurde, identisch war, wurde nachfolgend aus dem obersten Teil der Einheit eingespeist. Als Nächstes wurden 3 kg Polypropylenteilchen, welche dieselbe mittlere Teilchengröße hatten und rot gefärbt waren, eine begrenzte Zeit lang eingespeist, die Menge an gefärbten Teilchen, die außerhalb des Reaktors ausgestoßen wurde, wurde im Verlauf der Zeit überwacht und eine Kurve des Ansprechverhaltens auf Transienten wurde erhalten, wobei dies als das Pseudoimpuls-Ansprechverhalten (delta-Ansprechverhalten) verwendet wurde. Um die Menge an gefärbten Teilchen zu überwachen, wurde der a^* -Wert im $L^*a^*b^*$ -Farbsystem mit einem Farbunterschiedsmessgerät (Color Computer SM-5, hergestellt von Suga Test Instruments Co., Ltd.) gemessen und die Menge an gefärbten Teilchen wurde auf der Basis einer zuvor erstellten Arbeitskurve bestimmt.

[0140] [Fig. 5](#) zeigt die normalisierte Kurve des Ansprechverhaltens auf Transienten in Beispiel 1 und auch die Daten für sowohl eine Zweitankreihe als auch eine Dreitankreihe in einem kontinuierlich gerührten Tankreihenreaktormodell. In diesem Beispiel wurde, indem zwei Strahlschichten erzeugt wurden, eine Pfropfenströmungsleistung, die derjenigen eines kontinuierlich gerührten Dreitankreihenmodells (drei Wirbelschichten) vergleichbar war, erhalten.

[0141] Auch wenn die Polypropylenteilchen (mittlere Teilchengröße 1.100 μm), die in diesem Beispiel verwendet werden, als B-Teilchen in der Geldart-Einteilung der Teilchenfluidisierungseigenschaften eingeteilt werden und somit leicht fluidisiert werden können, wurde bestätigt, dass sich Strahlschichten stabil selbst bei solchen Teilchen bilden.

Beispiele 2 bis 9

[0142] Die nachstehenden Beispiele 2 bis 9 wurden durchgeführt, um die Beziehung zwischen der Stabilität einer Strahlschicht, die sich in einer Reaktionszone bildet, und der Form der röhrenförmigen Prallfläche zu untersuchen.

Beispiel 2

[0143] Ein zylindrischer Kaltmodellreaktor, der aus transparentem Polyvinylchlorid gemacht ist und eine einzige Strahlschicht im Inneren des Zylinders bilden kann, wurde zur Verwendung beschafft. Dieser Reaktor wies, angeordnet innerhalb des Zylinders, eine einzige röhrenförmige Prallfläche mit einer umgedrehten konischen Form mit einer Gaseinlassöffnung und, kombiniert mit der Prallfläche, einen einzigen Deflektor mit einer konischen Form auf.

[0144] Die zylindrische Kaltmodelleinheit wies einen Innendurchmesser d_B von 500 mm auf und die Gaseinlassöffnung am unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche wies einen Durchmesser d_A von 100 mm auf. Demgemäß betrug im vorliegenden Beispiel das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser der Gaseinlassöffnung d_A und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,2.

[0145] Der Neigungswinkel zwischen der inneren Oberfläche der röhrenförmigen Prallfläche mit einer umgedrehten konischen Form und der Horizontalen und der Neigungswinkel zwischen der äußeren Oberfläche des Deflektors und der Horizontalen betrug jeweils 65°. Der konische Deflektor wies einen Innendurchmesser am unteren Ende von 300 mm auf und war im Inneren hohl.

[0146] Das Innere des Reaktors wurde mit 40 kg Polypropylenteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1.100 μm gefüllt. Ein Gas wurde aus der Gaseinlassöffnung eingespeist, und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. Das Gas, das in die Einheit eingeführt wurde, war Luft von Zimmertemperatur, welche bei einer Geschwindigkeit von 7,5 m^3 pro Minute eingespeist wurde.

[0147] Als Folge davon wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand beobachtet, bei dem die Teilchenkonzentration in der Nähe der Mittelachse des Zylinders niedrig war, sich ein Strahl aus nach oben strömendem Gas und Teilchen stabil bildete und Teilchen an dem Rand davon im Zustand eines Wanderbetts nach unten fielen.

Beispiel 3

[0148] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhren-

förmigen Prallfläche auf 75 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 2 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,15. Wie in Beispiel 2 wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand im vorliegenden Beispiel beobachtet.

Beispiel 4

[0149] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche auf 125 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 2 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,25. Wie in Beispiel 2 wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand im vorliegenden Beispiel beobachtet.

Beispiel 5

[0150] Abgesehen vom Einspeisen von 7,1 m³/min Luft in ein Teilchenbett, das aus Polypropylenteilchen mit einer mittleren Größe von 900 µm bestand, an Stelle des Einspeisens von 7,5 m³/min Luft in ein Teilchenbett, das aus Polypropylenteilchen mit einer mittleren Größe von 1.100 µm bestand, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 2 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,2. Wie in Beispiel 2 wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand im vorliegenden Beispiel beobachtet.

Beispiel 6

[0151] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche auf 75 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 2 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,15. Wie in Beispiel 2 wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand im vorliegenden Beispiel beobachtet.

Beispiel 7

[0152] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche auf 125 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 5 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,25. Wie in Beispiel 2 wurde ein gewöhnlicher Strahlschicht-Strömungszustand im vorliegenden Beispiel beobachtet.

Beispiel 8

[0153] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche auf 50 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 2 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,10. Die Bildung einer Strahlschicht wurde, wenn auch instabil, in diesem Beispiel bestätigt. Das heißt, der Strahl bewegte sich aus der Mitte, wobei er sich an einer anderen Position als der Mittelachse des Zylinders bildete, was wiederum zu Schwankungen in der Höhe des Teilchenbetts am Rande des Strahls führte. Außerdem wurde beobachtet, dass sich die Position der Bildung des Strahls unregelmäßig im Verlauf der Zeit änderte.

Beispiel 9

[0154] Abgesehen vom Einstellen des Durchmessers d_A der Gaseinlassöffnung an unteren Ende der röhrenförmigen Prallfläche auf 50 mm an Stelle von 100 mm, wurde Luft in derselben Weise in das Teilchenbett eingespeist wie in Beispiel 5 und der Strömungszustand der Polypropylenteilchen wurde beobachtet. In diesem

Beispiel betrug das Verhältnis d_A/d_B zwischen dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,10. Die Bildung einer Strahlschicht wurde, wenn auch instabil, in diesem Beispiel bestätigt. Das heißt, der Strahl bewegte sich aus der Mitte, wobei er sich an einer anderen Position als der Mittelachse des Zylinders bildete, was wiederum zu Schwankungen in der Höhe des Teilchenbetts am Rande des Strahls führte. Außerdem wurde beobachtet, dass sich die Position der Bildung des Strahls unregelmäßig im Verlauf der Zeit änderte.

Beispiele 10 bis 13 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0155] Das Polyolefinherstellungsverfahren, das in den Beispielen 10 bis 12 der Erfindung durchgeführt wurde, schloss einen Schritt (Polymerisationsschritt II) ein, bei dem Homopolymerisation von Propylen unter Verwendung eines Strahlschichtreaktors durchgeführt wurde. Das Polyolefinherstellungsverfahren, das in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 durchgeführt wurde, schloss einen Schritt (Polymerisationsschritt II) ein, bei dem Homopolymerisation von Propylen unter Verwendung eines Wirbelschichtreaktors an Stelle eines Strahlschichtreaktors durchgeführt wurde. Das Polyolefinherstellungsverfahren, das im Beispiel 13 der Erfindung durchgeführt wurde, schloss einen Schritt (Polymerisationsschritt III) ein, bei dem Propylen-Ethylen-Copolymerisation unter Verwendung eines Strahlschichtreaktors durchgeführt wurde. In den Beispielen 10 bis 13 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurden die physikalischen Eigenschaften des Polymers wie nachstehend beschrieben gemessen und bewertet.

(i) Grenzviskosität (Einheiten: dl/g)

[0156] Drei unterschiedliche Proben wurden hergestellt, indem das Polymer in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin als Lösungsmittel mit vorgegebenen Konzentrationen gelöst wurde. Die Polymerkonzentrationen der entsprechenden Proben waren auf 0,1 g/dl, 0,2 g/dl und 0,5 g/dl eingestellt. Die reduzierten Viskositäten dieser Proben wurden bei einer Temperatur von 135°C unter Verwendung eines Ubbelohde-Viskosimeters gemessen. Gemäß dem Berechnungsverfahren, das auf Seite 491 von Kobunshi yoeki [Polymerlösungen], welches Band 11 von Kobunshi Jikkengaku [Experimentelle Polymerwissenschaft] (1982, Kyoritsu Shuppan) ist, beschrieben wird, wurde die reduzierte Viskosität gegen die Konzentration aufgetragen, und die Grenzviskosität wurde bestimmt, indem die Konzentration auf Null extrapoliert wurde.

(ii) Gehalt an Ethyleneinheiten (Einheiten: Gew.-%)

[0157] Der Gehalt an Ethyleneinheiten wurde mittels des IR-Spektrumverfahrens nach Maßgabe der Messung des IR-Spektrums, die auf Seite 619 von Kobunshi handobukku [Das Polymerhandbuch] (1995, Kinokuniya Shoten) beschrieben wird, bestimmt. Wie hier verwendet, bezieht sich „Ethyleneinheit“ auf Struktureinheiten, die von Ethylen stammen.

(iii) Polymerisationsaktivitäten in entsprechenden Polymerisationsschritten (Einheiten: g/g)

[0158] Die Polymerisationsaktivitäten wurden berechnet, indem das Gewicht (g) von Polymer, das in jedem Polymerisationsschritt hergestellt wurde, durch das Gewicht (g) der festen Katalysatorkomponente, die in diesem Polymerisationsschritt eingespeist wurde, geteilt wurde.

(iv) Gehalt an Copolymerkomponente F_{EP} (Einheiten: Gew.-%)

[0159] Der Gehalt an Copolymerkomponente F_{EP} (Einheiten: Gew.-%) wurde unter Verwendung der folgenden Formel berechnet.

$$F_{EP} = W_{EP}/W_t \times 100$$

[0160] In der Formel steht W_t für die Gesamtmenge an hergestelltem Polymer (Homopolymerkomponente und Copolymerkomponente zusammen) pro Zeiteinheit, und W_{EP} ist die Menge an hergestellter Copolymerkomponente pro Zeiteinheit in Polymerisationsschritt (III).

(v) Grenzviskosität des hergestellten Polymers in entsprechenden Polymerisationsschritten (Einheiten: dl/g)

[0161] Die Grenzviskosität $[\eta]_{P1}$ der Polymerkomponente, die in Polymerisationsschritt (I) hergestellt wurde, die Grenzviskosität $[\eta]_{P2}$ der Polymerkomponente, die in Polymerisationsschritt (II) hergestellt wurde, und die Grenzviskosität $[\eta]_{EP}$ der Copolymerkomponente, die in Polymerisationsschritt (III) hergestellt wurde, wurden

unter Verwendung der folgenden Formeln berechnet.

$$[\eta]_{P1} = [\eta]_1$$

$$[\eta]_{P2} = ([\eta]_2 - [\eta]_{P1} \times W_{P1}/(W_{P1} + W_{P2})) \times (W_{P1} + W_{P2})/W_{P2}$$

$$[\eta]_{EP} = ([\eta]_3 - [\eta]_{P1} \times W_{P1}/100 - [\eta]_{P2} \times W_{P2}/100) \times 100/W_{EP}$$

Wobei

$[\eta]_1$: Grenzviskosität (dl/g) von Polymer aus Polymerisationsschritt (I)

$[\eta]_2$: Grenzviskosität (dl/g) von Polymer nachfolgend auf Polymerisationsschritt (II)

$[\eta]_3$: Grenzviskosität (dl/g) von Polymer nachfolgend auf Polymerisationsschritt (III)

W_{P1} : Menge an hergestelltem Polymer in Polymerisationsschritt (I) (kg/h)

W_{P2} : Menge an hergestelltem Polymer in Polymerisationsschritt (II) (kg/h)

(vi) Gehalt an Ethyleneinheiten der hergestellten Polymerkomponente in entsprechenden Polymerisationsschritten (Einheiten: Gew.-%)

[0162] Der Gehalt an Ethyleneinheiten E_{EP} (Einheiten: Gew.-%) der hergestellten Polymerkomponente in Polymerisationsschritt (III) wurde aus der folgenden Formel berechnet.

$$E_{EP} = E_3 \times 100/F_{EP}$$

[0163] Hier steht E_3 für den Gehalt an Ethyleneinheiten (Einheiten: Gew.-%) des Polymers nachfolgend auf Polymerisationsschritt (III).

(vii) Zählung der Fischaugen (Einheit: Zählung/100 cm²)

[0164] Das Polymer wurde in eine T-Düsen-Filmerzeugungsmaschine (hergestellt von Tanabe Plastics Kikai; Breite der T-Düse 100 mm), die mit einem Einschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 20 mm ausgerüstet war, eingespeist, und eine 50 µm dicke Folie wurde bei einer Temperatur von 210°C hergestellt. Die resultierende Folie wurde auf die Platte eines Scanners (GT-9600, hergestellt von Seiko Epson Corporation; Auflösung 1600 dpi) gelegt. Als Nächstes wurde eine Platte Hansa Hard Chrome Ferrotypenplatte (hergestellt unter diesem Markennamen von Omiya Shashin Yohin KK) über die Folie gelegt, wobei die hochglanzpolierte Seite der Platte zur Folie zeigte. Bei einer Einstellung der Scannerauflösung auf 900 dpi und der tonalen Abstufungen für jedes Pixel auf 8 bit wurde ein Bild der Folie in den Computer als ein Schwarz-Weiß-Bild eingegeben und in einem Bitmap-Format gespeichert. Dieses Bild wurde unter Verwendung einer Bildanalysesoftware (hergestellt von Asahi Kasei Engineering Corporation unter dem Markennamen „A-zo kun“[®]) digitalisiert. Die Fischaugen wurden als Gebiete erkannt, die heller als ihre Umgebung sind. Da die Fischaugen von unbestimmter Form waren, wurde die Größe jedes Fischauges mit dem Durchmesser eines Kreises mit demselben Flächeninhalt gleich gesetzt, und die Zahl der Fischaugen mit einem Durchmesser von 200 µm oder mehr wurde bestimmt. Die Zählung der Fischaugen war die Anzahl solcher Fischaugen pro 100 cm² der Folie.

Beispiel 10

Präpolymerisation

[0165] Ein 3-Liter-Edelstahlautoklav, der mit einem Rührer ausgerüstet war, wurde mit 1,5 L gründlich entwässertem und entgastem n-Hexan, 37,5 mmol Triethylaluminium und 3,75 mmol Cyclohexylethylmethoxysilan befüllt. Dazu wurden 15 g einer festen Katalysatorkomponente gegeben, woraufhin 15 g Propylen kontinuierlich über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten eingespeist wurden, während die Temperatur innerhalb des Autoklaven bei etwa 10°C gehalten wurde, wodurch Präpolymerisation durchgeführt wurde. Die Präpolymerisationsaufschlammung wurde dann in einen mit einem Rührer ausgerüsteten 150-Liter-Autoklaven aus Edelstahl SUS 316L überführt und 100 L flüssiges Butan wurden zugegeben, wodurch sich eine Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschlammung ergab. Die verwendete feste Katalysatorkomponente war eine, die mit demselben Verfahren hergestellt wurde wie dasjenige, das in den Beispielen 4(1) und (2) der offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. 2004-182981 beschrieben wird.

Polymerisationsschritt I (Propylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0166] Die Propylenhomopolymerisation wurde unter Verwendung eines mit einem Rührer ausgerüsteten 42-Liter-Aufschläämpolymerisationsreaktor vom Kessel-Typ aus Edelstahl SUS 304 durchgeführt. Die Polymerisationsreaktion wurde durchgeführt, während kontinuierlich Propylen, Wasserstoff, Triethylaluminium, Cyclohexylethyldimethoxysilan und die Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschläämung in den Reaktor eingespeist wurden.

Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 70°C

Rührgeschwindigkeit: 150 Upm

Flüssigkeitsniveau im Reaktor: 18 L

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 25 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 215 NL/h

Triethylaluminiumeinspeisegeschwindigkeit: 45,3 mmol/h

Cyclohexylethyldimethoxysilaneinspeisegeschwindigkeit: 6,6 mmol/h

Einspeisegeschwindigkeit der Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschläämung (bezogen auf Polymerisationkatalysatorkomponente): 0,557 g/h

Polymerisationsdruck: 4,1 MPa (Manometerdruck)

[0167] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,29 Stunden auf, und Polypropylenteilchen wurden mit einer Geschwindigkeit von 2,67 kg/h ausgestoßen. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 4.790 g/g. Die erhaltenen Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,93 dl/g auf.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Strahlschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0168] Ein Strahlschichtreaktor mit zwei Reaktionszonen in der vertikalen Richtung (Fassungsvermögen 1.440 Liter; Innendurchmesser 500 mm) wurde zur Verwendung beschafft. Die röhrenförmigen Prallflächen und Deflektoren bestanden aus Edelstahl SUS 304 (wobei die Oberflächen durch Polieren bis zu einer Korngröße von 300 oberflächenbehandelt wurden), und das Material, aus dem der Rest des Reaktors bestand, war SUS 316 (wobei die Oberflächen durch Polieren bis zu einer Korngröße von 300 oberflächenbehandelt wurden). Dieser Reaktor wurde zur Verwendung hierin aus einem Wirbelschichtreaktor mit Rührer umgebaut. Das heißt, der Rührer und die Gasdispargierplatte innerhalb des ursprünglichen Reaktors wurden herausgenommen und an ihre Stelle wurden Kombinationen einer röhrenförmigen Prallfläche und eines Deflektors koaxial an jeder von zwei Stufen in der vertikalen Richtung installiert. Die röhrenförmigen Prallflächen und Deflektoren, die hier verwendet wurden, wiesen dieselbe Form und Größe auf wie diejenigen, die in Beispiel 3 verwendet wurden.

[0169] Eine Aufschläämung, die Polypropylenteilchen und flüssiges Propylen enthielt, wurde diskontinuierlich in einer Mehrzahl von aufgeteilten Anteilen aus dem Aufschläämpolymerisationsreaktor im vorhergehenden Schritt in die obere Reaktionszone im Strahlschichtreaktor eingespeist. Der Aufschläämpolymerisationsreaktor und der Strahlschichtreaktor sind über eine Leitung verbunden, und die Menge an Aufschläämung, die in den Strahlschichtreaktor eingespeist wird, wird durch ein An-Aus-Ventil reguliert, das an dieser Leitung bereitgestellt wird.

[0170] Die folgenden zwei Verfahren zum Einspeisen der Aufschläämung wurden versucht, als die die Aufschläämung in die obere Reaktionszone des Strahlschichtreaktors eingespeist wurde. Bei einem Verfahren wurde die Aufschläämung in die Reaktionszone aus einer höheren Position als das Pulverniveau der Strahlschicht eingespeist. Bei dem anderen Verfahren wurde die Aufschläämung in eine niedrigere Position als das Pulverniveau der Strahlschicht eingespeist; das heißt, direkt in das Teilchenbett. Es wurde bestätigt, dass die Aufschläämung ohne Schwierigkeiten mit beiden Verfahren eingespeist werden kann. Darüber wurde aus diesen Tests gelernt, dass, wenn das Verfahren zum Einspeisen der Aufschläämung direkt in das Teilchenbett verwendet wird, das diskontinuierliche Einspeisen der Aufschläämung mit einer Frequenz von etwa 100mal pro Stunde und somit das klein Machen der Menge an Aufschläämung, die auf einmal eingespeist wird, effizient ist, um den Strömungszustand der Strahlschicht aufrecht zu erhalten. Die Begrenzung der Einspeisegeschwindigkeit der Aufschläämung macht es möglich, dass die oberflächliche Geschwindigkeit nachfolgend auf die Vergasung des flüssigen Propylens, das in der Aufschläämung vorhanden ist, vom Übersteigen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit in der Reaktionszone abgehalten wird. Dies macht es wahrscheinlich

möglich, Schwankungen innerhalb des Systems, die mit der Vergasung des flüssigen Propylens verbunden sind, zu unterdrücken, wobei sich die Stabilität des Strömungszustands in der Strahlschicht erhöht. Ein weiterer Vorteil des direkten Einspeisens der Aufschlammung in das Teilchenbett ist, dass die latente Verdampfungswärme aus der Vergasung von Propylen verwendet werden kann, wodurch besonders effektiv die Polymerisationswärme abgeführt wird. Die Ergebnisse, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden in den Beispielen 10 und 11 und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 für Polymere erhalten, die unter Verwendung des Verfahrens erhalten wurden, bei dem die Aufschlammung direkt in das Teilchenbett eingespeist wird. Bei den Beispielen 12 und 13 wurden die Ergebnisse für Polymere erhalten, die unter Verwendung des Verfahrens erhalten wurden, bei dem die Aufschlammung von einer höheren Position als das Pulverniveau des Teilchenbetts eingespeist wurde.

[0171] Der Strahlschichtreaktor, der im vorliegenden Beispiel verwendet wird, weist eine Transfervorrichtung auf Ejektorenbasis auf (siehe [Fig. 4](#)). Diese Transfervorrichtung, welche angelegt ist, um Polypropylenteilchen aus der oberen Reaktionszone in die untere Reaktionszone zu transferieren, schließt eine Teilchenentnahmeleitung mit einem An-Aus-Ventil, einem Ejektor und einer Teilcheneinspeiseleitung ein. Darüber hinaus wurden 10 Vol.% der zirkulierenden Gase (Gase, die von der Oberseite des Strahlschichtreaktors entnommen wurden) als ein Gas zum Betreiben des Ejektors eingespeist. Außerdem wurden 1 Vol.-% der zirkulierenden Gase auf den stromaufwärtigen und stromabwärtigen Seiten des An-Aus-Ventils am Teilchenentnahmerohr eingespeist, um Verstopfung zu verhindern. Es wurde bestätigt, dass, indem dieses Verstopfung verhindernde Gas sowohl in die stromaufwärtigen als auch die stromabwärtigen Seiten des An-Aus-Ventils eingespeist wurde, Verstopfen zuverlässiger verhindert werden kann, als wenn ein solches Gas lediglich auf der stromaufwärtigen Seite oder der stromabwärtigen Seite allein eingespeist wird.

[0172] Propylen und Wasserstoff wurden kontinuierlich von der Unterseite des Strahlschichtreaktors mit dem vorstehenden Aufbau eingespeist. Auf diese Weise bildete sich eine Strahlschicht in jeder der oberen und unteren Reaktionszonen, wobei zusätzlich Propylenhomopolymerisation durchgeführt wurde, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 80°C

Polymerisationsdruck: 1,8 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 140 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 20 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 1.150 NL/h

Verweilmenge an Polypropylenteilchen: 60 kg (obere Stufe 30 kg; untere Stufe 30 kg).

[0173] In diesem Reaktor hatten die Polypropylenteilchen eine mittlere Verweilzeit von 4,6 Stunden, das Konzentrationsverhältnis der Gase innerhalb des Reaktors (Wasserstoff/(Wasserstoff + Propylen)) betrug 10,4 mol-% und die Ausstoßgeschwindigkeit der Polymerteilchen betrug 14,9 g/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 21.900 g/g. Die erhaltenen Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,93 dl/g auf.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymer, erhalten mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0174] Die Polypropylenteilchen, die aus dem Strahlschichtreaktor in der vorherigen Stufe ausgestoßen wurden, wurden kontinuierlich in einen Wirbelschichtreaktor (Fassungsvermögen 980 L) eingespeist. Der Wirbelschichtreaktor bestand aus Edelstahl SUS 316L (die innere Oberfläche des Reaktors und die Oberflächen der inneren Komponenten wurden durch Polieren bis zu einer Korngröße von 300 oberflächenbehandelt). Der Reaktor war mit einer Gasdispersprierplatte und einem Rührer ausgerüstet.

[0175] Propylen, Ethylen und Wasserstoff wurden kontinuierlich in diesen Wirbelschichtreaktor eingespeist, und die Copolymerisation von Propylen und Ethylen wurde in Gegenwart von Polypropylenteilchen durchgeführt, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 70°C

Polymerisationsdruck: 1,4 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 140 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 34 kg/h

Ethyleneinspeisegeschwindigkeit: 7,3 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 49 NL/h

Verweilmenge an Polymerteilchen: 55 kg

[0176] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 2,7 Stunden auf. Die Gase innerhalb des Reaktors wiesen die folgenden Konzentrationsverhältnisse auf: Ethylen/(Propylen + Ethylen) 27 mol-%; Wasserstoff/(Wasserstoff + Propylen + Ethylen) 0,79 mol-%. Die Ausstoßgeschwindigkeit der Polymerteilchen betrug 20,6 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 10.300 g/g. Die Copolymerkomponente in den erhaltenen Polymerteilchen wies eine Grenzviskosität von 4,08 dl/g, einen Gehalt von 27,9 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 33 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

Polymerisationsschritt I (Propylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0177] Abgesehen vom Ändern der folgenden Reaktionsbedingungen wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 10 durchgeführt.

Fluidniveau im Reaktor: 30 L

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 16 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 137 NL/h

Triethylaluminiumeinspeisegeschwindigkeit: 37,8 mmol/h

Cyclohexylethylidimethoxysilaneinspeisegeschwindigkeit: 5,6 mmol/h

Ein speisegeschwindigkeit der Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschläämung (bezogen auf Polymerisationskatalysatorkomponente): 0,591 g/h

[0178] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,84 Stunden auf, und die Geschwindigkeit, mit der die Polypropyleneinheiten ausgestoßen wurden, betrug 6,61 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 11.200 g/g. Die so erhaltenen Polypropyleneinheiten wiesen eine Grenzviskosität von 0,92 dl/g auf.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Strahlschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0179] Die Polypropyleneinheiten, die in Polymerisationsschritt I erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Strahlschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Einstellen der Verweilmenge an Polypropyleneinheiten auf 46 kg (obere Stufe 23 kg; untere Stufe 23 kg) wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 durchgeführt.

[0180] In diesem Reaktor wiesen die Polypropyleneinheiten eine mittlere Verweilzeit von 3,1 Stunden auf. Die Geschwindigkeit des Abgebens von Polypropyleneinheiten betrug 14,7 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 13.600 g/g. Die resultierenden Polypropyleneinheiten wiesen eine Grenzviskosität von 0,90 dl/g auf.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0181] Die Polypropyleneinheiten, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt II erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Einstellen der Verweilmenge der Polypropyleneinheiten auf 60 kg wurde die Copolymerisation von Propylen und Ethylen in Gegenwart von Polypropyleneinheiten in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 durchgeführt.

[0182] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 3,1 Stunden auf. Die Polymerteilchen wurden mit einer Geschwindigkeit von 19,7 kg/h ausgestoßen. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 8.470 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den resultierenden Polymerteilchen vorhanden war, wies eine Grenzviskosität von 4,99 dl/g, einen Gehalt von 25,4 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 38 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 12

Polymerisationsschritt I (Polypropylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0183] Abgesehen vom Ändern der folgenden Reaktionsbedingungen wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 10 durchgeführt.

Triethylaluminiumeinspeisegeschwindigkeit: 35,1 mmol/h

Cyclohexylethyldimethoxysilaneinspeisegeschwindigkeit: 5,3 mmol/h

Einspeisegeschwindigkeit der Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschläämung (bezogen auf Polymerisationskatalysatorkomponente): 0,566 g/h

[0184] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,79 Stunden auf, und die Geschwindigkeit, mit der die Polypropylenteilchen ausgestoßen wurden, betrug 4,93 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 8.710 g/g. Die so erhaltenen Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,90 dl/g auf.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Strahlschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0185] Die Polypropylenteilchen, die in Polymerisationsschritt I erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Strahlschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Ändern der folgenden Reaktionsbedingungen wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 durchgeführt.

Polymerisationstemperatur: 70°C

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 1.360 NL/h

Verweilmenge an Polypropylenteilchen: 57 kg (obere Stufe 28,5 kg; untere Stufe 28,5 kg)

[0186] In diesem Reaktor wiesen die Polypropylenteilchen eine mittlere Verweilzeit von 4,2 Stunden auf. Die Geschwindigkeit des Abstoßens von Polypropylenteilchen betrug 13,6 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 15.300 g/g. Die resultierenden Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,97 dl/g auf.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0187] Die Polypropylenteilchen, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt II erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Die Copolymerisation von Propylen und Ethylen wurde dadurch in Gegenwart von Polypropylenteilchen in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 durchgeführt.

[0188] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 3,6 Stunden auf. Die Polymerteilchen wurden mit einer Geschwindigkeit von 19,7 kg/h ausgestoßen. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 10.800 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den resultierenden Polymerteilchen vorhanden war, wies eine Grenzviskosität von 4,30 dl/g, einen Gehalt von 30,9 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 32 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Polymerisationsschritt I (Polypropylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0189] Die Propylenhomopolymerisation wurde in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 10 durchgeführt.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0190] Ein Wirbelschichtreaktor (Fassungsvermögen 1.440 L; Innendurchmesser 500 mm) wurde zur Ver-

wendung beschafft. Dieser Reaktor bestand aus Edelstahl SUS 316L (wobei die innere Oberfläche des Reaktors und die Oberflächen der inneren Komponenten durch Polieren bis zu einer Korngröße von 300 oberflächenbehandelt waren) und war in der Reaktionszone mit einem Rührer ausgerüstet.

[0191] Eine Aufschlammung, die Polypropylenteilchen und flüssiges Propylen enthielt, wurde diskontinuierlich aus dem Aufschlammpolymerisationsreaktor aus der vorigen Stufe in den Wirbelschichtreaktor als eine Mehrzahl von aufgeteilten Anteilen eingespeist, wobei zusätzlich Propylen und Wasserstoff kontinuierlich von der Unterseite des Reaktors eingespeist wurden. Eine Wirbelschicht bildete sich dadurch innerhalb des Reaktors und Propylenhomopolymerisation wurde durchgeführt, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 80°C

Polymerisationsdruck: 1,8 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 140 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 20 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 1.150 NL/h

Verweilmenge: 60 kg

[0192] In diesem Reaktor wiesen die ausgestoßenen Polypropylenteilchen eine Grenzviskosität von 0,96 dl/g auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 16.600 g/g, was im Vergleich zu Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 niedrig war.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0193] Die Polypropylenteilchen, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt II erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Einstellen der Verweilmenge der Polymerteilchen auf 40 kg wurde die Copolymerisation von Propylen und Ethylen in Gegenwart von Polypropylenteilchen in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 durchgeführt.

[0194] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 2,2 Stunden auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 7.040 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den resultierenden Polymerteilchen vorhanden war, wies eine Grenzviskosität von 3,60 dl/g, einen Gehalt von 26,1 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 33 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Polymerisationsschritt I (Polypropylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschlammpolymerisationsreaktors)

[0195] Die Propylenhomopolymerisation wurde in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 11 durchgeführt.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0196] Eine Aufschlammung, die Polypropylenteilchen und flüssiges Propylen enthielt, wurde diskontinuierlich aus dem Aufschlammpolymerisationsreaktor aus der vorigen Stufe in den Wirbelschichtreaktor als eine Mehrzahl von aufgeteilten Anteilen eingespeist, wobei zusätzlich Propylen und Wasserstoff kontinuierlich von der Unterseite des Reaktors eingespeist wurden. Eine Wirbelschicht bildete sich dadurch innerhalb des Reaktors und Propylenhomopolymerisation wurde durchgeführt, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Dieser Reaktor wies denselben Aufbau auf wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt II aus Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 80°C

Polymerisationsdruck: 1,8 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 140 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 20 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 1.150 NL/h

Verweilmenge: 46 kg

[0197] In diesem Reaktor wiesen die ausgestoßenen Polypropylenteilchen eine Grenzviskosität von 0,91 dl/g auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 12.900 g/g, was im Vergleich zu Polymerisationsschritt II aus Beispiel 11 niedrig war.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0198] Die Polypropylenteilchen, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt II erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 11 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Einstellen der Verweilmenge der Polymerteilchen auf 65 kg wurde die Copolymerisation von Propylen und Ethylen in Gegenwart von Polypropylenteilchen in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 11 durchgeführt.

[0199] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 3,4 Stunden auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 7.540 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den resultierenden Polymerteilchen vorhanden war, wies eine Grenzviskosität von 4,11 dl/g, einen Gehalt von 24,4 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 32 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Polymerisationsschritt I (Polypropylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0200] Die Propylenhomopolymerisation wurde in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 12 durchgeführt.

Polymerisationsschritt II (Propylenhomopolymerisation mittels Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0201] Eine Aufschläämung, die Polypropylenteilchen und flüssiges Propylen enthielt, wurde diskontinuierlich aus dem Aufschläämpolymerisationsreaktor aus der vorigen Stufe in den Wirbelschichtreaktor als eine Mehrzahl von aufgeteilten Anteilen eingespeist, wobei zusätzlich Propylen und Wasserstoff kontinuierlich von der Unterseite des Reaktors eingespeist wurden. Eine Wirbelschicht bildete sich dadurch innerhalb des Reaktors und Propylenhomopolymerisation wurde durchgeführt, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Dieser Reaktor wies denselben Aufbau auf wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt II aus Vergleichsbeispiel 1 verwendet wurde. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 70°C

Polymerisationsdruck: 1,8 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 140 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 20 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 1.360 NL/h

Verweilmenge: 57 kg

[0202] In diesem Reaktor wiesen die ausgestoßenen Polypropylenteilchen eine Grenzviskosität von 0,93 dl/g auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 14.200 g/g, was im Vergleich zu Polymerisationsschritt II aus Beispiel 12 niedrig war.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Wirbelschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0203] Die Polypropylenteilchen, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt II erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Wirbelschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Einstellen der Verweilmenge der Polymerteilchen auf 65 kg wurde die Copolymerisation von Propylen und Ethylen in Gegenwart von Polypropylenteilchen in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt III aus Beispiel 12 durchgeführt.

[0204] In diesem Reaktor wiesen die Polymerteilchen eine mittlere Verweilzeit von 3,4 Stunden auf. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 10.500 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den resultierenden Polymerteilchen vorhanden war, wies eine Grenzviskosität von 4,20 dl/g, einen Gehalt von

27,9 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 33 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Einheit	B 10	VB 1	B 11	VB 2	B 12	VB 3
Polymerisations- schritt I	Polymerisationsaktivität	4.790		11.200		8.710	
	Grenzviskosität $[\eta]_{P1}$	0,93		0,92		0,9	
Polymerisations- schritt II	Temperatur	80	80	80	80	70	70
	Polymerisationsaktivität	21.900	16.600	13.600	12.900	15.300	14.200
	Grenzviskosität $[\eta]_{P2}$	0,93	0,96	0,9	0,91	0,97	0,93
	Temperatur	80	80	80	80	70	70
	Polymerisationsaktivität	10.300	7.040	8.470	7.540	10.800	10.500
	Gehalt an Copolymer- komponente F_{EP}	27,9	26,1	25,4	24,4	30,9	27,9
	Grenzviskosität $[\eta]_{EP}$	4,08	3,6	4,99	4,11	4,3	4,2
	Gehalt an Ethyleneinheiten E_{EP}	33	33	38	32	32	33
	Grenzviskosität	1,81	1,65	1,94	1,69	1,72	1,81
	Gehalt an Ethyleneinheiten	9,1	8,6	9,5	7,9	10	9,3
	Zählung der Fischeugen	3.648	4.739	2.315	2.866	879	2.392

Beispiel 13

Polymerisationsschritt I-1 (Propylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0205] Abgesehen vom Ändern der folgenden Reaktionsbedingungen wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie in Polymerisationsschritt I aus Beispiel 10 durchgeführt.

Polymerisationstemperatur: 78°C

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 20 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 169 NL/h

Triethylaluminiumeinspeisegeschwindigkeit: 39,9 mmol/h

Cyclohexylethylidimethoxysilaneinspeisegeschwindigkeit: 5,7 mmol/h

Einspeisegeschwindigkeit der Präpolymerisationskatalysatorkomponentenaufschläämung (bezogen auf Polymerisationskatalysatorkomponente): 0,968 g/h

Polymerisationsdruck: 4,5 MPa (Manometerdruck)

[0206] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,31 Stunden auf, und die Geschwindigkeit, mit der die Polypropylenteilchen ausgestoßen wurden, betrug 3,65 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 3.770 g/g. Die so erhaltenen Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,92 dl/g auf.

Polymerisationsschritt I-2 (Propylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0207] Die Aufschläämung, die aus dem Reaktor in der vorigen Stufe ausgestoßen wurde, wurde direkt in einen 163-Liter-Aufschläämpolymerisationsreaktor vom Sessel-Typ, der mit einem Rührer ausgerüstet und aus Edelstahl SUS 304 hergestellt war, eingespeist und Propylenhomopolymerisation wurde ohne Unterbrechung durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 76°C

Rührgeschwindigkeit: 150 Upm

Flüssigkeitsniveau im Reaktor: 44 L

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 10 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 50 NL/h

Polymerisationsdruck: 4,0 MPa (Manometerdruck)

[0208] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,68 Stunden auf, und die Geschwindigkeit des Ausstoßes von Polypropylenteilchen betrug 10,3 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 6.830 g/g. Die resultierenden Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,92 dl/g auf.

Polymerisationsschritt I-3 (Propylenhomopolymerisation unter Verwendung eines Aufschläämpolymerisationsreaktors)

[0209] Die Propylenteilchen, die in Polymerisationsschritt I-2 erhalten wurden, wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Aufschläämpolymerisationsreaktor, der in Polymerisationsschritt I-2 verwendet wurde, eingespeist. Abgesehen vom Ändern der folgenden Reaktionsbedingungen wurde die Propylenhomopolymerisation in derselben Weise wie im vorstehenden Polymerisationsschritt I-2 durchgeführt.

Polymerisationstemperatur: 69°C

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 0 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 0 NL/h

Polymerisationsdruck: 3,8 MPa (Manometerdruck)

[0210] In diesem Reaktor wies die Aufschläämung eine mittlere Verweilzeit von 0,61 Stunden auf, und die Geschwindigkeit des Ausstoßes von Polypropylenteilchen betrug 15,0 kg/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 4.900 g/g. Die resultierenden Polypropylenteilchen wiesen eine Grenzviskosität von 0,92 dl/g auf.

Polymerisationsschritt III (Propylen-Ethylen-Copolymerisation mit Strahlschichtreaktor (Gasphasenpolymerisation))

[0211] Die Polypropylenteilchen, die aus dem vorstehenden Polymerisationsschritt I-3 erhalten wurden, und auch Propylen, Ethylen und Wasserstoff wurden in einen Reaktor mit demselben Aufbau wie der Strahlschichtreaktor, der in Polymerisationsschritt II aus Beispiel 10 verwendet wurde, eingespeist. Auf diese Weise bildete sich eine Strahlschicht in jeder der oberen und unteren Reaktionszonen, wobei zusätzlich die Copolymerisation von Propylen und Ethylen in Gegenwart von Polypropylenteilchen durchgeführt wurde, während überschüssiges Gas abgeführt wurde, um den Druck konstant zu halten. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt.

Polymerisationstemperatur: 70°C

Polymerisationsdruck: 1,4 MPa (Manometerdruck)

Strömungsgeschwindigkeit des zirkulierenden Gases: 150 m³/h

Propyleneinspeisegeschwindigkeit: 25 kg/h

Ethyleneinspeisegeschwindigkeit: 10,3 kg/h

Wasserstoffeinspeisegeschwindigkeit: 85 NL/h

Verweilmenge: 55 kg (obere Stufe 27,5 kg; untere Stufe 27,5 kg).

[0212] In diesem Reaktor wiesen die Partikel eine mittlere Verweilzeit von 2,8 Stunden auf und die Konzentrationsverhältnisse der Gase innerhalb des Reaktors waren wie folgt: Ethylen/(Propylen + Ethylen) 27 mol-%; Wasserstoff/(Wasserstoff + Propylen + Ethylen) 0,67 mol-%. Die Ausstoßgeschwindigkeit der Partikel betrug 17,8 g/h. Die Polymerisationsaktivität in diesem Polymerisationsschritt betrug 2.890 g/g. Die Copolymerkomponente, die in den so erhaltenen Partikeln enthalten war, wies eine Grenzviskosität von 3,79 dl/g, einen Gehalt von 15,7 Gew.-% und einen Gehalt an Ethyleneinheiten von 35,7 Gew.-% auf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

		Einheit	Beispiel 13
Polymerisationsschritt I-1	Polymerisationsaktivität	g/g	3.770
	Grenzviskosität $[\eta]_{P1-1}$	dl/g	0,92
Polymerisationsschritt I-2	Polymerisationsaktivität	g/g	6.830
	Grenzviskosität $[\eta]_{P1-2}$	dl/g	0,92
Polymerisationsschritt I-3	Polymerisationsaktivität	g/g	4.900
	Grenzviskosität $[\eta]_{P1-3}$	dl/g	0,92
Polymerisationsschritt III	Polymerisationsaktivität	g/g	2.890
	Gehalt an Copolymerkomponente F_{EP}	Gew.-%	15,7
	Grenzviskosität $[\eta]_{EP}$	dl/g	3,79
	Gehalt an Ethyleneinheiten E_{EP}	Gew.-%	35,7
Bewertung des	Grenzviskosität	dl/g	1,37
Endpolymers	Gehalt an Ethyleneinheiten	Gew.-%	5,6

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2675919 B [[0004](#), [0005](#)]
- US 5235009 A [[0004](#), [0005](#)]
- WO 00/49055 [[0004](#), [0005](#)]
- WO 00/02929 [[0004](#), [0006](#)]
- EP 1484343 A [[0004](#), [0006](#)]
- JP 58-216735 A [[0004](#), [0006](#)]
- JP 59-42039 A [[0004](#), [0006](#)]
- WO 99/59712 [[0004](#), [0006](#)]
- JP 41-12916 B [[0034](#), [0035](#)]
- JP 46-11670 B [[0034](#), [0035](#)]
- JP 47-42379 B [[0034](#), [0035](#)]
- JP 46-31696 A [[0036](#)]
- JP 59-21321 B [[0036](#)]
- JP 58-201802 A [[0037](#)]
- JP 59-126406 A [[0037](#)]
- JP 2-233708 A [[0037](#)]
- JP 60-35006 A [[0102](#)]
- JP 60-35007 [[0102](#)]
- JP 60-35008 [[0102](#)]
- JP 61-108610 [[0102](#)]
- JP 61-276805 [[0102](#)]
- JP 61-296008 [[0102](#)]
- JP 63-89505 [[0102](#)]
- JP 3-234709 [[0102](#)]
- WO 97/09882 [[0102](#)]
- JP 6-336502 A [[0102](#)]
- JP 7-224106 [[0102](#)]
- JP 2004-182981 [[0165](#)]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Seite 491 von Kobunshi yoeki [Polymerlösungen], welches Band 11 von Kobunshi Jikkengaku [Experimentelle Polymerwissenschaft] (1982, Kyoritsu Shuppan) [[0156](#)]
- Seite 619 von Kobunshi handobukku [Das Polymerhandbuch] (1995, Kinokuniya Shoten) [[0157](#)]

Patentansprüche

1. Olefinpolymerisationsreaktor vom Strahlschichttyp, umfassend:
einen sich vertikal erstreckenden Zylinder; und
ein Bauteil mit abnehmendem Durchmesser, welches in dem Zylinder ausgebildet ist, einen Innendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach abnimmt, und eine Gaseinlassöffnung an seinem unteren Ende aufweist,
wobei sich eine Strahlschicht innerhalb einer Reaktionszone bildet, die von der inneren Oberfläche des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser und der inneren Oberfläche des Zylinders oberhalb des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser umschlossen wird.
2. Olefinpolymerisationsreaktor, umfassend:
einen sich vertikal erstreckenden Zylinder;
ein Bauteil mit abnehmendem Durchmesser, welches in dem Zylinder ausgebildet ist, einen Innendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach abnimmt, und eine Gaseinlassöffnung am unteren Ende davon aufweist; und
einen Deflektor, der an einer Position innerhalb einer Reaktionszone angeordnet ist, die von der inneren Oberfläche des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser und der inneren Oberfläche des Zylinders oberhalb des Bauteils mit abnehmendem Durchmesser, die der Gaseinlassöffnung gegenüberliegt, umschlossen wird, und der einen Außendurchmesser aufweist, der nach unten nach und nach zunimmt, an seinem oberen Ende geschlossen ist und dessen unteres Ende entfernt von der Innenwand des Zylinders angeordnet ist.
3. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 1 oder 2, welcher eine Mehrzahl von Reaktionszonen aufweist und wobei Polyolefinteilchen nacheinander durch die Reaktionszonen durchlaufen.
4. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 3, wobei sich die Mehrzahl der Reaktionszonen in vertikaler Reihe befinden und die Polyolefinteilchen sich von einer oberen Reaktionszone in eine untere Reaktionszone bewegen.
5. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 3 oder 4, ferner umfassend eine Vorrichtung zum Transferieren der Polyolefinteilchen aus einer stromaufwärtigen Reaktionszone in eine stromabwärtige Reaktionszone.
6. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 3 oder 4, ferner umfassend eine Vorrichtung zum Transferieren der Polyolefinteilchen aus einer stromaufwärtigen Reaktionszone in eine stromabwärtige Reaktionszone, wobei die Transfervorrichtung eine Teilchenentnahmeleitung zum Entnehmen von Polyolefinteilchen aus der stromaufwärtigen Reaktionszone, einen Ejektor, der an der Teilchenentnahmeleitung bereitgestellt ist, und eine Teilcheneinspeiseleitung zum Einspeisen von Polyolefinteilchen aus dem Ejektor in die stromabwärtige Reaktionszone umfasst.
7. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 6, wobei die Transfervorrichtung ferner ein An-Aus-Ventil, das an einer Zwischenposition an der Teilchenentnahmeleitung bereitgestellt wird, und eine Gaseinspeiseleitung umfasst, die mit der Teilchenentnahmeleitung sowohl auf einer stromaufwärtigen Seite als auch auf einer stromabwärtigen Seite des An-Aus-Ventils in Verbindung steht und ein Gas einspeist, um Verstopfen innerhalb der Teilchenentnahmeleitung zu verhindern.
8. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 5, wobei die Transfervorrichtung ein Fallrohr ist, das durch das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser durchläuft und ermöglicht, dass Polyolefinteilchen von der stromaufwärtigen Reaktionszone in die stromabwärtige Reaktionszone herunterfallen.
9. Olefinpolymerisationsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser einen Neigungswinkel zwischen seiner inneren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der größer als der Schüttwinkel für Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone ist.
10. Olefinpolymerisationsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Bauteil mit abnehmendem Durchmesser einen Neigungswinkel zwischen seiner inneren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der ein Winkel ist, bei dem alle Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone durch Einwirkung der Schwerkraft abgegeben werden können.
11. Olefinpolymerisationsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Verhältnis d_A/d_B zwischen

dem Durchmesser d_A der Gaseinlassöffnung und dem Innendurchmesser des Zylinders d_B 0,35 oder weniger beträgt.

12. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 2, wobei der Deflektor einen Neigungswinkel zwischen seiner äußeren Oberfläche und der Horizontalen aufweist, der größer als der Schüttwinkel für Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone ist.

13. Olefinpolymerisationsreaktor nach Anspruch 2, wobei der Deflektor eine äußere Oberfläche von konischer Form aufweist.

14. Polyolefinherstellungsverfahren, welches Durchführen der Olefinpolymerisation unter Verwendung des Olefinpolymerisationsreaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 13 umfasst, wodurch sich eine Strahlschicht aus Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone bildet.

15. Polyolefinherstellungsverfahren nach Anspruch 14, umfassend die Schritte:
kontinuierliches Einspeisen von Olefin in den Olefinpolymerisationsreaktor und gleichzeitig kontinuierliches Entfernen eines Gases, das nicht umgesetztes Olefin enthält, aus dem Olefinpolymerisationsreaktor und Zurückbringen des entfernten Gases in den Reaktor; und
Abkühlen von einigem oder dem gesamten entfernten Gas, so dass ein Kondensat, das Olefin enthält, erhalten wird.

16. Polyolefinherstellungsverfahren nach Anspruch 15, ferner umfassend den Schritt: Einspeisen des Kondensats in einen Strahlteil der Strahlschicht, die sich innerhalb der Reaktionszone bildet.

17. Polyolefinherstellungsverfahren, welches Durchführen der Olefinpolymerisation unter Verwendung des Olefinpolymerisationsreaktors nach Anspruch 2 umfasst, wodurch sich eine Strahlschicht aus Polyolefinteilchen innerhalb der Reaktionszone bildet, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
kontinuierliches Einspeisen von Olefin in den Olefinpolymerisationsreaktor und gleichzeitig kontinuierliches Entfernen eines Gases, das nicht umgesetztes Olefin enthält, aus dem Olefinpolymerisationsreaktor und Zurückbringen des entfernten Gases in den Reaktor;
Abkühlen von einigem oder dem gesamten entfernten Gas, so dass ein Kondensat, das Olefin enthält, erhalten wird; und
Einspeisen des Kondensats in einen unteren Teil des Deflektors in dem Olefinpolymerisationsreaktor.

18. Polyolefinherstellungssystem, umfassend:
einen Olefinpräreaktor zum Polymerisieren von Olefin in Gegenwart eines Olefinpolymerisationskatalysators und Erzeugen von Polyolefinteilchen; und
den Olefinpolymerisationsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, der als eine nachfolgende Stufe mit dem Olefinpräreaktor verbunden ist.

19. Polyolefinherstellungsverfahren, welches Durchführen von mehrstufiger Olefinpolymerisation unter Verwendung des Polyolefinherstellungssystems nach Anspruch 18 umfasst.

20. Polyolefinherstellungsverfahren nach Anspruch 19, wobei der Olefinpräreaktor ein Massepolymerisationsreaktor ist und das Verfahren ferner den Schritt: Einspeisen einer Aufschlämmung, die Polyolefinteilchen und flüssiges Olefin enthält, aus dem Massepolymerisationsreaktor in den Olefinpolymerisationsreaktor umfasst, wobei die Aufschlämmung in den Olefinpolymerisationsreaktor auf eine solche Weise eingespeist wird, dass in der Reaktionszone innerhalb des Olefinpolymerisationsreaktors das flüssige Olefin, das in der Aufschlämmung vorhanden ist, eine oberflächliche Geschwindigkeit nachfolgend auf die Vergasung aufweist, welche eine minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit der Polyolefinteilchen, die in der Reaktionszone gehalten werden, nicht übersteigt.

21. Polyolefinherstellungsverfahren nach Anspruch 19, wobei der Olefinpräreaktor ein Massepolymerisationsreaktor ist und das Verfahren ferner den Schritt: Einspeisen einer Aufschlämmung, die Polyolefinteilchen und flüssiges Olefin enthält, aus dem Massepolymerisationsreaktor in den Olefinpolymerisationsreaktor umfasst, wobei die Aufschlämmung in den Olefinpolymerisationsreaktor aus einer höheren Position als ein Pulverniveau der Strahlschicht, die sich in der Reaktionszone innerhalb des Olefinpolymerisationsreaktors bildet, eingespeist wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Fig.2

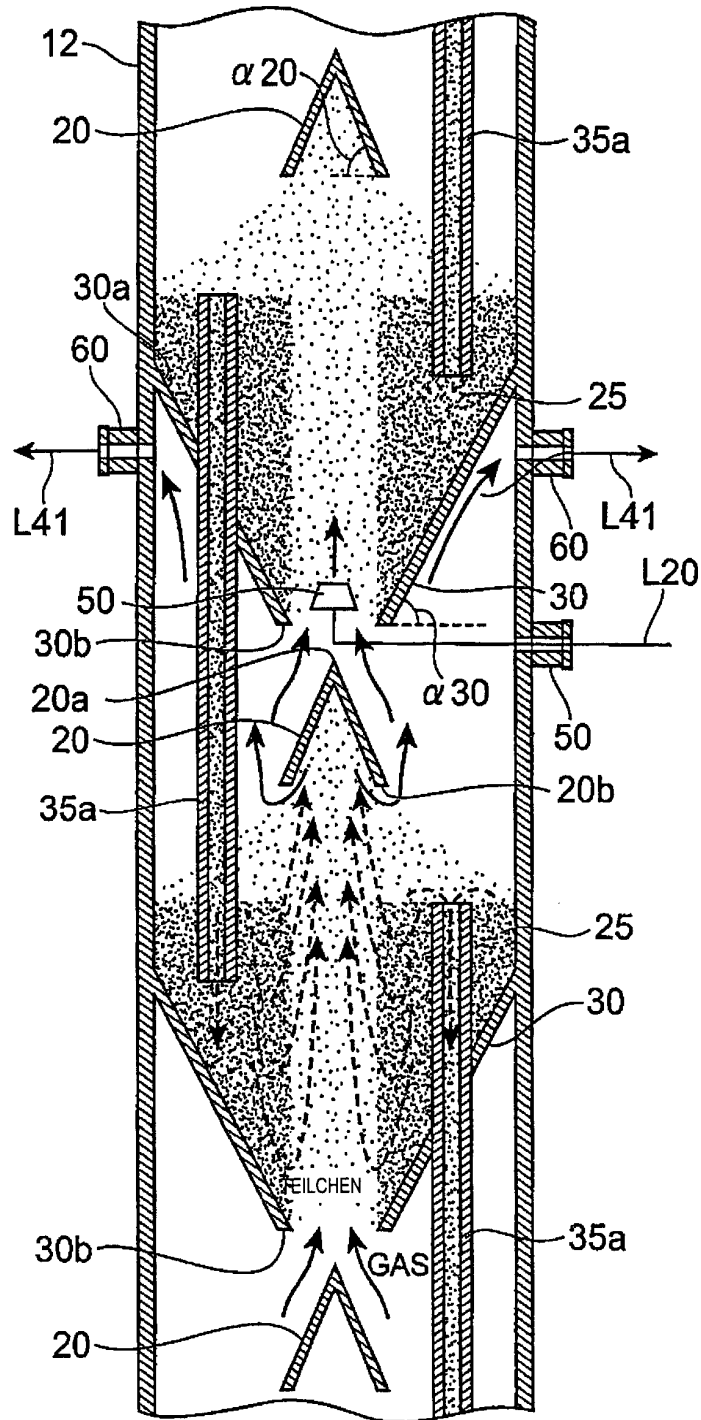


Fig.3

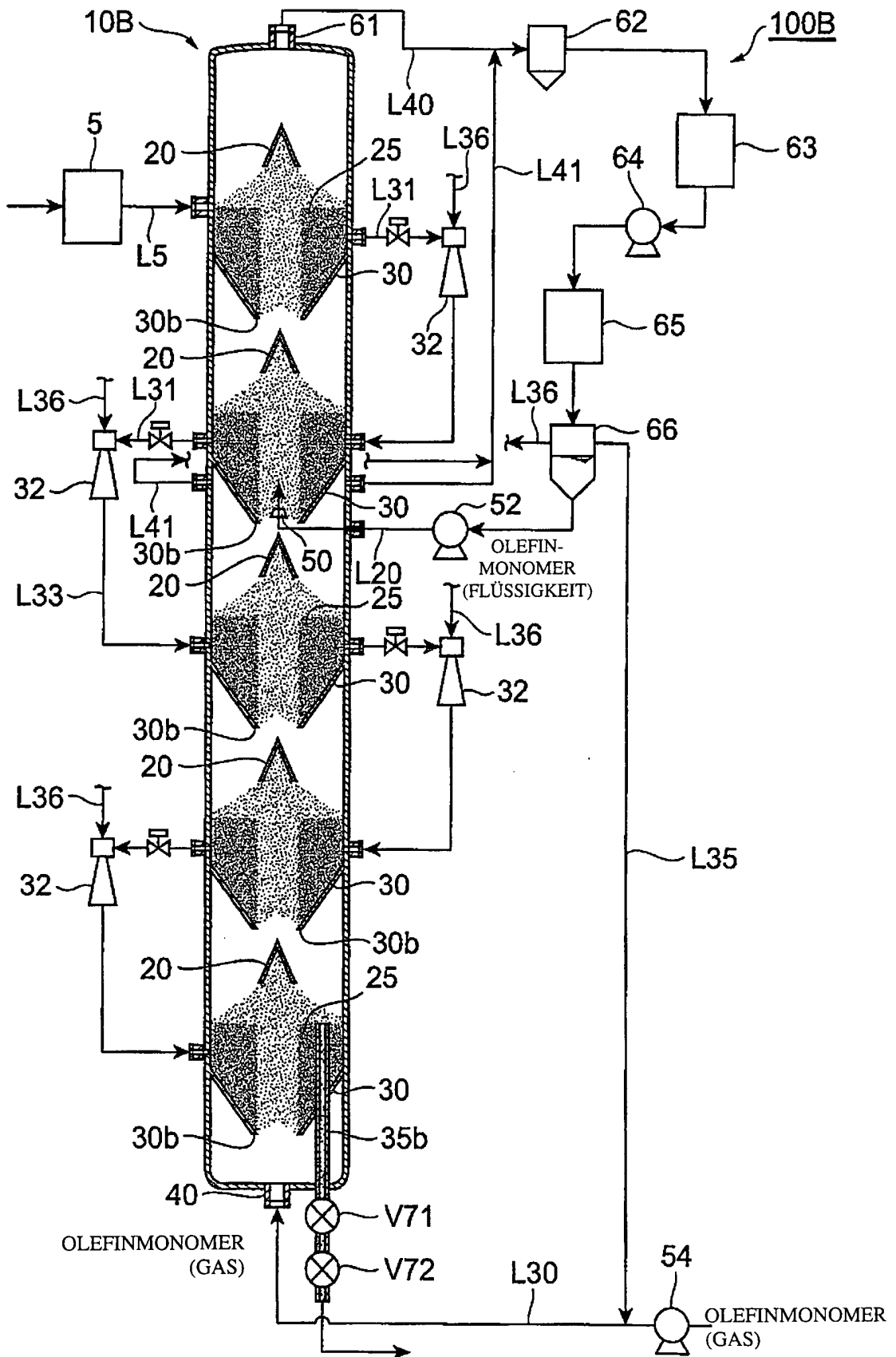


Fig.4

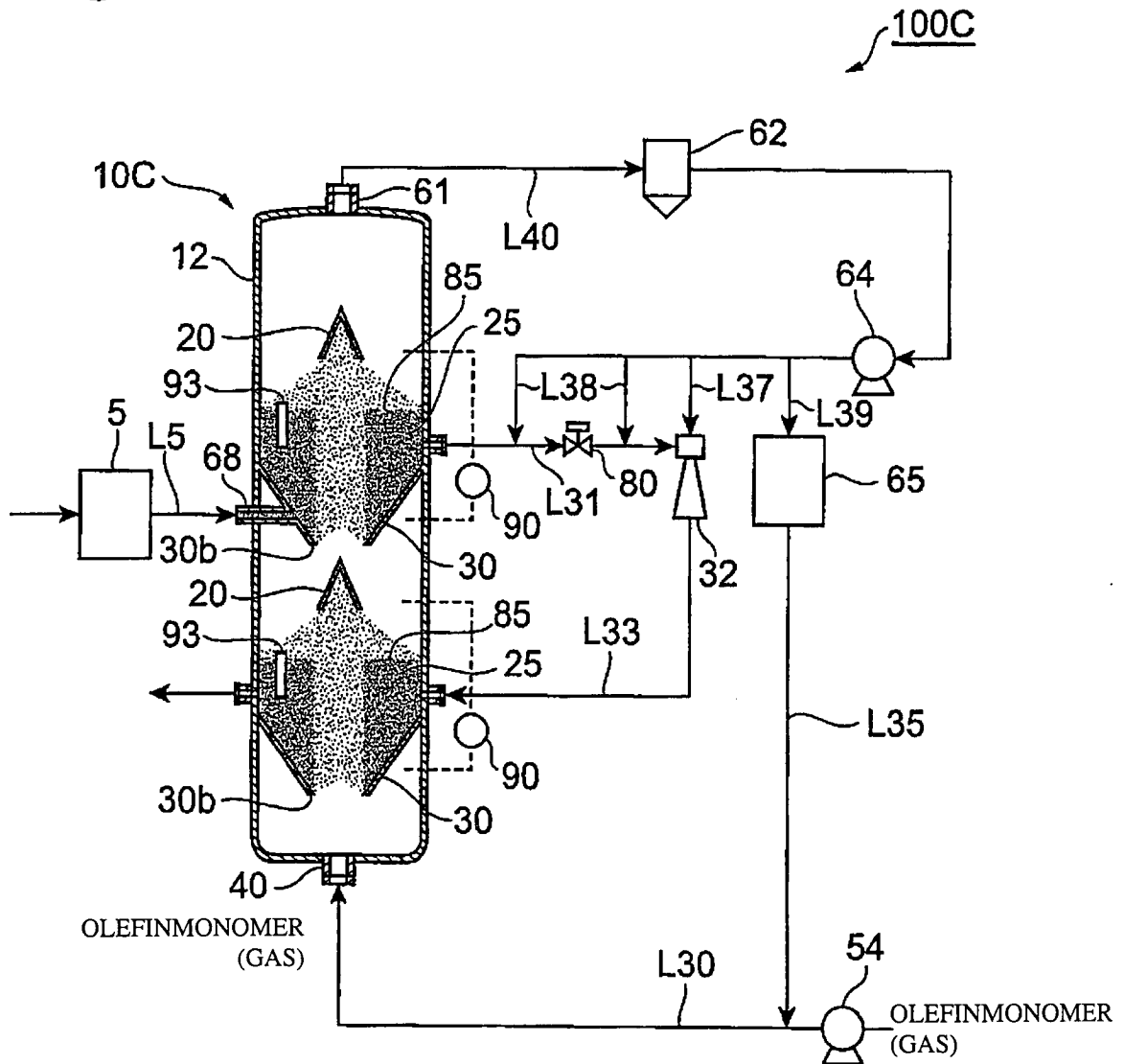


Fig.5

VERWEILZEITVERTEILUNGSFUNKTION
(δ -KURVE DES ANSPRECHVERHALTENS)

