

發明專利說明書

PD1084076F

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97119607

B01J 8/00 (2006.01)

※ 申請日期：97.5.28

※IPC 分類：

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

將觸媒飼入聚合反應器之方法

PROCESS FOR FEEDING A CATALYST IN A POLYMERIZATION REACTOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

巴塞爾聚烯烴股份有限公司

BASELL POLYOLEFINE GMBH

代表人：(中文/英文)

菲利普琳德斯登/Philip Lindsten

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 50389 威斯林布魯勒街 60 號

Bruehler Strasse 60, 50389 Wesseling, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 路席諾米其林/MICHIELIN, LUCIANO

(繼承人：皮佐堤歐葛(OLGA, PIZZUTTI))

2. 皮爾魯吉迪菲德瑞可/DI FEDERICO, PIER LUIGI

3. 路席諾迪納多/DI NARDO, LUCIANO

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 義大利/Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利 2007/6/1 07109399.1

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種烯烴聚合用方法，而且更特別是一種用於將觸媒粉末飼入烯烴聚合反應器之方法。特別地，本發明關於一種藉特殊設計之計量轉動閥將觸媒成分（較佳為鉻為主觸媒）分配及引入聚合反應器之方法。

【先前技術】

鉻為主聚合觸媒，亦稱為菲利浦觸媒，數十年來已成功用於乙烯（共）聚合物之製造。菲利浦觸媒通常藉由以無機撐體接觸鉻化合物，繼而在 350 至 950℃ 之溫度煅燒該撐體而製備。氧化鋁、硫酸鋁或矽石可作為無機撐體，其可以含鉻溶液（如硝酸鉻(III)或乙酸鉻(III)於水或甲醇中）浸漬。然後將溶劑蒸發且將經浸漬撐體在氧化條件下活化，例如在 400 至 1000℃ 之含氧大氣中，以產生鉻(VI)物種：此煅燒步驟將價數小於 6 之鉻轉化成六價鉻 Cr(VI)。因此菲利浦觸媒含大量六價狀態之鉻：不幸地，鉻(VI)已經證明為高毒性，而且某些含 Cr(VI)廢料被視為致癌物。此外在處置含 Cr(VI)廢料前，其強制將 Cr(VI)物種轉化成較低價之非毒性鉻物種（通常為三價或二價物種）。

由於以上原因，鉻為主觸媒粉末必須非常小心地處理，特別是在關於將觸媒粉末分配及飼入聚合反應器中之工業步驟，其目標為對涉及聚合設施之正常運作及其維護的全部操作者確保高安全程度。

在此技藝已知用於將適量觸媒粉末分配及輸送至聚合

反應器之轉動閥的用法。許多不同型式之轉動閥及計量設備已敘述於專利及文獻中。

美國專利第 4,764,056 號揭示一種用於將自由流動粉狀物質以經控制方式在壓力下引入空間中之不連續計量設備，如聚合反應器。此計量設備包含可交錯地轉動 180° 之軸，其具有兩個位於相反側且在面對觸媒貯器單元之側取得觸媒粉末，及在轉動後在面對終端單元之側按聚合反應器壁沖洗而釋放之穴。接收計量之觸媒粉末的終端單元為圓柱形穴，噴嘴形朝向反應空間且以密封環與填函蓋密封。終端單元包含相對圓柱形穴置中且可產生行程移動之心軸。其藉該心軸之交錯移動及藉加壓惰氣將對應軸之下降體積與轉動頻率的觸媒粉末量計量至反應器中。

歐洲專利第 157584 號敘述一種用於將催化活性粉末引入流體化床反應器之裝置及方法。此裝置包含適合將觸媒粉末飼入計量裝置之儲存附件，計量裝置可循序連接該儲存附件及配置於流體化床反應器上游之中間室。中間室係置於計量裝置下方以直接接收後者輸送之粉末。計量裝置較佳為在存在於上下游之壓力下不漏氣，而且可將計量體積之觸媒粉末定期輸送至中間室中。計量裝置為轉動型且包含至少一個可交錯地連接儲存附件與中間室之穴，此穴具有截角圓錐形狀，其基底直徑為其高度之 0.5 至 10 倍之間。

歐洲專利第 628343 號敘述一種用於促進反應器之飼入附件經注射管線將固體引入反應器中之方法。其將固體

引入飼入附件中，其中大部分在靜止時沉降，及連續地將氣體正切地引入該飼入附件之壁以懸浮固體形成由氣體輸送之固體的懸浮液至注射管線中。用於將固體引入飼入附件中之轉動閥包含可交錯地連接固體儲存最低部分與飼入附件頂部之穴。該轉動閥亦可為歐洲專利第 157584 號所述者。

以上先行技藝文件中揭示之轉動閥包含具有在分配操作期間將觸媒粉末維持在周圍所需壓力，亦防止觸媒粉末擴散至轉動閥外部之功能的密封系統。

在 Cr 為主觸媒系統存在下進行烯烴聚合法時，其在全部分設備中必須維持 30 至 45 巴之高壓力值以提供觸媒粉末之計量。因此計量閥之密封裝置必須保證閥內部之該壓力值。然而閥之密封環因轉子之定期轉動及其相對定子之摩擦而磨損及消耗，使得密封效率隨時間而降低，及極少量之粒狀粉末可通過密封環，如此擴散至閥外部之自由大氣中。此情況在鉻為主觸媒粉末之情形極為危險，因為 Cr(VI) 物種可毒害在聚合設施中作業之操作者。

其主要希望在將鉻為主觸媒飼入聚合反應器時利用具可拾取最終通過密封環之觸媒粉末的裝置之轉動閥，如此轉移觸媒粉末不與操作者作有害之接觸。

【發明內容】

因此本發明之第一目的為一種用於將觸媒粉末引入聚合反應器之方法，其包含：

a) 藉包含定子、轉子、及排列於該定子與該轉子間之密封

裝置的轉動閥將觸媒粉末計量；

b) 將經計量觸媒粉末自該轉動閥轉移至聚合反應器；

此方法進一步包含以下步驟：

c) 將沖洗化合物飼入一或多個排列在該轉動閥之轉子中的內導管；

d) 將觸媒粉末自該密封裝置沖除。

本發明之方法可成功地開發將觸媒粉末引入以氣相及液相操作之聚合反應器中。藉所述轉動閥可準確地及可靠地將觸媒（如鉻為主聚合觸媒）之可能危險性粉末計量至聚合反應器中，而對設施操作者之健康無任何風險。

然而本發明之方法亦可開發計量多種高活性聚合觸媒，本發明不限於使用菲利浦觸媒。適合用於烯烴聚合法之所有已知聚合觸媒均可考量，唯一應滿足之要求為將觸媒以粉末形式飼入。該觸媒較佳為以自撐形式使用，例如在撐體材料上，如無機氧化物（例如氧化鎂或矽石）、氯化鎂、乙氧鎂。

觸媒粉末亦可為含屬於元素週期表第 IV、V 或 VI 族之過渡金屬（如鈦、釩、鉍、或鉛）的觸媒。其可特別地為含上述過渡元素於鹵化形式之戚-納型觸媒。較佳為戚-納固體成分包含支撐於氯化鎂上之四氯化鈦化合物。

固體成分亦可為包含至少兩種不同聚合觸媒之混成觸媒，第一成分為週期表第 4-6 族金屬之單環戊二烯基錯合物為主聚合觸媒，第二成分為具有三牙配位子之鐵成分為主聚合觸媒。

觸媒粉末較佳為支撐在耐火氧化物（如矽石）上之氧化鉻為主且藉熱處理活化之菲利浦觸媒。這些觸媒包括化學地固定在矽膠上之三氧化鉻(VI)。這些觸媒係在氧化條件下藉由將已摻雜鉻(III)鹽（先質或前觸媒）之矽膠加熱而製造。在熱處理期間，鉻(III)氧化成鉻(VI)，將鉻(VI)固定且排除羥基成為水。

依照本發明之轉動閥之特定設計可達成最終通過閥之密封裝置的觸媒粉末之連續去除。特別地，在轉動閥內部流動之沖洗惰性化合物拾取粉末且將其輸送至置於轉動閥外部之收集系統。粉末可由該收集系統容易地轉移至連續處理步驟，在此藉由將 Cr(VI)物種還原成較低價之非毒性鉻物種（通常為三價或二價物種）而使鉻系觸媒無害。

依照本發明，在轉動閥內部流動之沖洗化合物可為對觸媒粉末為惰性之任何化合物。其可以氣態或液態飼入轉動閥。沖洗化合物無論如何，沖洗化合物較佳為選擇較常用於烯烴聚合反應器之惰性化合物，即氮與 C₂-C₈ 烷屬烴。沖洗化合物較佳為選自氮、丙烷、異戊烷、己烷、環己烷。

飼入沖洗化合物以帶走觸媒粉末可有效地長時間利用轉動閥而無需定期分解閥本身：其表示相對計量轉動閥之先行技藝具體實施例的大優點，其中自密封裝置漏出之鉻觸媒定期地需要將轉動閥完全分解以準確地清潔其內部零件。依照本發明之具體實施例，轉動閥之內部零件可長時間保持清潔而無需定期分解閥。

在依照本發明之方法中，上述步驟 b)及 d)為同時操作。此外以上定義步驟 c)及步驟 d)較佳為以連續方式操作。

轉動閥之結構性排列包含轉子、定子、及排列於該轉子與該定子間之密封裝置。閥之轉子包含：

- 一或多個用於收集及將觸媒粉末計量之凹部；
- 一或多個沿其軸向方向排列之內導管，該內導管連接位於閥之密封裝置附近之室。

依觸媒型式而定，離開轉動閥之經計量觸媒粉末可視情況地在連續飼入聚合反應器之前轉移至觸媒活化步驟。

在步驟 b)中，其藉氣態或液態載體將經計量觸媒粉末連續地轉移至聚合反應器。在轉移菲利浦觸媒時，該載體較佳為氮或氣態丙烷，而在將威-納觸媒轉移至聚合反應器時其較佳為丙烷。

【實施方式】

第 1 圖顯示藉依照本發明之轉動閥將鉻為主觸媒計量，其可沖除最終通過密封裝置之觸媒粉末。

轉動閥包含實質上圓柱形之轉子 1（其可圍繞其軸轉動）、包圍該轉子 1 之定子 2、包含一序列包夾在該轉子 1 與該定子 2 間之密封環 4 的密封裝置 3，作為組成元件。

定子 2 之上部包含可接收來自觸媒儲存槽（如觸媒桶或觸媒加料漏斗）之固態觸媒的第一通道 5。同樣地，定子 2 之底部包含可將經計量觸媒粉末輸送至下游設備（例如觸媒活化容器或聚合反應器）之第二通道 6。

在第 1 圖之具體實施例中，轉子 1 具有相對轉子軸對

稱地排列之二凹部 7a 與 7b。轉子 1 按確立頻率轉動 180° 之角度，使得凹部 7a 與 7b 相互地對應通道 5 或通道 6 而安置：結果在將凹部 7a 充填來自通道 5 之觸媒粉末時，另一凹部 7b 由於粉末因重力掉落至通道 6 中而清空。

按時間單位經計量及轉移之觸媒粉末量係依凹部 7a 與 7b 之大小、尤其是轉子 1 之轉動頻率而定。

密封裝置 3 包含雙列密封環 4 隔離外部周圍與存在於閥內部之操作條件。在第 1 圖中，相對凹部 7a 與 7b 密封環 4a、4b、4c 係排列於左側，而密封環 4d、4e、4f 係排列於右側。

密封環 4a、4b、4c、4d、4e、4f 各為充填 PTFE（聚四氟乙烯）之低摩擦露波環(lubroring)。

轉動閥亦包含在閥之一側上間隔轉子 1 與定子 2 之軸承 8a 與 8b，及在閥之另一側上間隔轉子 1 與定子 2 之密封軸承 9a 與 9b。

轉子 1 進一步具有二內導管 10a 與 10b，其係沿轉子軸向方向定向且行進通過轉子 1 之長度，如第 1 圖所示。

由於在將聚合觸媒粉末計量時存在於通道 5、6 及凹部 7a、7b 之約 25-45 巴的高壓力值，亦由於影響密封環 4 之高磨損程度（定子 1 經常轉動，結果摩擦定子 2），極少量之鉻觸媒可超越密封環 4 及到達第 1 圖所示之環形室 11 與 12。

依照本發明之方法，沖洗惰性化合物係沿轉子 1 之內導管 10a 與 10b 飼入，該內導管 10a 與 10b 連接位於密封

環 4 附近之室 11 與 12。結果最終存在於環形室 11 與 12 之觸媒粉末被沖洗化合物流拾取且自環形室 11 與 12 沖除。

該沖洗化合物之入口點可對應軸承 8a 或軸承 8b 而安置：軸承 8a 與 8b 未密封，如此可連續飼入沖洗化合物且滲透至環形室 11。將沖洗化合物拾取之觸媒粉末自環形室 11 去除且沿內導管 10a 與 10b 輸送。內導管 10a 與 10b 之出口會合至環形室 12 中，在此沖洗惰性化合物拾取額外之觸媒粉末（如果其中存在）。

軸承 9a 與 9b 均具有密封裝置，使得強迫帶有粉末之沖洗化合物進入轉子 1 內部之通道 13a、13b，及連續地流經出口通道 14。拾取之觸媒粉末經出口通道 14 離開轉動閥且可在使其無害之處理步驟前轉移至收集槽。

第 2 圖顯示第 1 圖沿垂直轉子軸之 AA' 段的轉動閥。轉子 1 在定子 2 之外殼內部轉動，而且藉凹部 7a 與 7b 操作觸媒粉末之計量及轉移。通道 5 接收來自觸媒儲存槽之觸媒粉末，而通道 6 將經計量觸媒粉末輸送至下游設備。

如第 2 圖所強調，內導管 10a、10b 較佳為在轉子 1 中依照相對凹部 7a 與 7b 之對稱位置排列。

第 3 圖顯示一個其中藉第 1-2 圖之轉動閥將鉻觸媒粉末計量及引入氣相聚合反應器的具體實施例。

依照第 3 圖，其首先藉本發明之轉動閥將化學地固定在矽膠上之由三氧化鉻(VI)組成的固態觸媒成分計量，然後轉移及引入乙烯聚合用流體床反應器中。

該觸媒成分係以粉末形式在惰性大氣下儲存於觸媒加料漏斗 21 內部：粉末之平均直徑可為 5 微米至 250 微米之範圍。觸媒可在惰性大氣下以實質上無液體之乾燥粉末形式儲存。

加料漏斗 21 中之壓力較佳為調整成範圍為 30 至 45 巴之高值，其較聚合反應器中存在之壓力高約 15-30 巴之範圍，以由於壓力梯度而利於將觸媒粉末轉移至反應器中，但不必沿觸媒粉末之飼入線路使用任何泵或壓縮機。

依照第 3 圖之具體實施例，其將鉻觸媒之粉末連續地飼入聚合反應器 30 中，而對設施操作者無接觸危險性觸媒粉末之任何風險。

轉動閥 22 係置於觸媒加料漏斗 21 下方，以直接接收後者輸送之粉末及操作觸媒粉末之定期體積計量。存在於閥 22 之轉子內部的二凹部，如第 1-2 圖所述，可循序連接觸媒加料漏斗 21 之底部及轉移線路 23 之入口。

如關於第 1 圖所述，轉動閥 22 在通道 5、6 及凹部 7a、7b 包含飼入操作所需之雙列可保持高壓力值的密封環。將沖洗惰性化合物經線路 24 連續地飼入轉子之內導管中，及拾取最終通過密封環之鉻觸媒粉末。然後將富觸媒粉末之沖洗化合物在轉動閥 22 外部連續地經線路 25 移除至粉末收集槽 26。將觸媒粉末自收集槽 26 經線路 27 連續地傳送至製造無害鉻(VI)物種之特殊處理步驟。

轉移線路 23 連接轉動閥 22 與用於將觸媒粉末飼入聚合反應器之線路 28。氣態或液態載體流經控制閥 29 連續

地進入線路 28：因而藉該氣態或液態載體將觸媒粉末連續地輸送至流體化床反應器 30。控制閥 29 具有調整線路 28 中觸媒載體之流速的功能。觸媒載體係方便地選自較常用於烯烴聚合法之惰性化合物，如氮與 C_2-C_8 烷屬烴。在使用鉻為主觸媒作為聚合觸媒時，線路 28 之觸媒載體較佳為選自氮或氣態丙烷。

乙烯聚合用流體化床反應器 30 包含生長聚合物顆粒用流體化床 31、流體化格網 32、及速度降低區 33。速度降低區 33 通常具有較反應器之流體化床 31 大的直徑。如所述，觸媒粉經線路 28 進入反應器 30，同時將作為觸媒活化劑之烷基鋁化合物經線路 34 飼入反應器 30。在藉菲利浦觸媒之烯烴聚合的情形，線路 34 之活化劑較佳為三己鋁。

將離開速度降低區 33 頂部之氣流經再循環線路 35 轉移至氣/固分離器 36，如旋風爐，以自氣態再循環流去除最細微顆粒。將離開分離器 36 頂部之氣流經線路 37 輸送至壓縮機 38，然後至熱交換器 39。再循環線路 37 裝有用於飼入乙烯、選用共單體、作為分子量調節劑之氫、及惰性聚合氣體（如氮或丙烷）的線路 40。在製造乙烯共聚物之情形，共單體較佳為 1-丁烯及/或 1-己烯。

氣流通過熱交換器 39 而冷卻，然後經分布格網 32 飼入流體化床反應器 30 底部。以此方式，向上流動氣體將聚合物顆粒床維持在流體化條件。

將製造之聚合物經線路 41 自流體化床 31 下部排放，

及爲了自排放之聚合物去除大部分之氣體而傳送至固/氣分離器 42。將氣體混合物經線路 43 飼回再循環線路 37，同時將經脫氣聚合物經線路 44 送至下游設備，如蒸發、乾燥及擠壓（未示）。

在第 4 圖所示之具體實施例中，其將戚-納觸媒成分在飼入烯烴聚合反應器之前藉本發明之轉動閥 52 計量。觸媒成分包含支撐於氯化鎂上之四氯化鈦化合物。

這些觸媒顆粒係在惰性大氣下以粉末形式儲存在觸媒加料漏斗 51 內部。觸媒可以實質上無液體之乾燥粉末形式儲存。

轉動閥 52 係置於觸媒加料漏斗 51 下方，以直接接收後者輸送之粉末及操作觸媒粉末至轉移線路 53 之定期體積計量。如關於第 1 圖所示，將沖洗惰性化合物經線路 54 連續地飼入轉動閥 52 之內導管，及拾取最終超越閥之密封環的觸媒粉末。然後將帶有觸媒粉末之沖洗化合物輸送至轉動閥 52 外部，然後經管線 55 轉移至粉末收集槽 56。

轉移線路 53 連接轉動閥 52 與用於將觸媒粉末飼入觸媒活化容器 59 之線路 57。氣態或液態載體流經控制閥 58 連續地進入線路 57：因而藉該氣態或液態載體將觸媒粉末連續地輸送至活化容器 59。該氣態或液態載體係方便地選自較常用於烯烴聚合法之惰性化合物，如氮與 C_2-C_8 烷屬烴。在將戚-納觸媒粉末計量時，飼入線路 57 之載體較佳爲液態丙烷。

將作爲觸媒活化劑之有機鋁化合物（較佳爲三乙鋁）

經線路 60 飼入活化容器 59。視情況地，電子予體化合物可經線路 61 飼入活化容器 59。一旦活化，則觸媒顆粒因此自容器 59 抽取且經線路 62 飼入流體化床反應器 63。

流體化床反應器 63 具有用於將固態顆粒在反應器內部連續再循環之特殊迴圈 R：此反應器詳述於本申請人之國際申請案第 PCT/EP2006/068935 號。

流體化床反應器 63 包含聚合物之流體化床 64、流體化格網 65、及速度降低區 66。速度降低區 66 通常具有較反應器之流體化床部分大的直徑。聚合物床係藉經置於反應器底部之流體化格網 65 飼入之氣體的向上流動保持流體化狀態。

離開速度降低區 66 頂部之氣體除了未反應單體亦可包含惰性可冷凝氣體（如烷屬烴）及惰性不可冷凝氣體（如氮）。在氣/固分離器 67 中將氣體帶有之最細微聚合物顆粒去除。將補充單體、分子量調節劑及選用惰性氣體經置於壓縮機 68 上游之線路 M 飼入氣體再循環線路。

將再循環氣體混合物藉壓縮機 68 壓縮，及藉熱交換器 69 冷卻。使氣流通過熱交換器 69 冷卻以散逸反應熱，然後經線路 70 轉移至氣體分布格網 75 下方之流體化床反應器底部。

流體化床反應器 63 具有聚合物藉將流體化格網 65 連接聚合物床 64 上方之區域的循環迴圈（以代號 R 表示）之連續氣力再循環。

將垂直管線 71 之上端連接流體化格網 65，同時將其

下端連接再循環迴圈 R。分布格網 65 較佳為以其朝垂直管線 71 向下傾斜由於重力促成聚合物粉末進入管線 71 中之方式具有圓錐形。管線 71 之入口較佳為位於相對流體化格網 65 之中央位置，如第 1 圖所示。

將控制閥 72 裝設在垂直管線 71 附近以調整自反應器 63 排放至排放導管 73 中之聚合物的流速。其可使用分段球閥或同心轉動型閥作為控制閥 72。聚合物之排放係連續地進行，而且調整該控制閥 72 之開口以將流體化床反應器 63 內部之固體高度保持固定。將未經排放導管 73 排放之聚合物顆粒經循環迴圈 R 連續地再循環至反應器上區。

「節流氣體」通常在循環迴圈 R 之入口處經線路 74 飼入，該節流氣體為沿循環迴圈 R 帶有固態顆粒之氣態載體。控制閥 75 調整「節流氣體」進入循環迴圈 R 之流速。該節流氣體可有利地在壓縮機 68 下游處，或在熱交換器 69 下游處，取自反應器之氣體再循環線路。

將流體化床反應器 63 中之操作壓力維持在通常為 10 至 30 巴間之習知值，溫度為 50 至 130℃之間。

本發明之第二個目的為一種用於將觸媒粉末引入聚合反應器中之設備，此設備包含：

- 用於儲存該觸媒粉末之槽或加料漏斗；
- 計量轉動閥，其包含：定子、轉子、排列於該定子與該轉子間之密封裝置、及用於將沖洗化合物飼入該閥之轉子內部的沖洗裝置；
- 用於將經計量觸媒粉末輸送至該聚合反應器之轉移裝

置。

如第 1 圖所示，轉動閥之沖洗裝置包含按其軸向方向排列於轉子 1 中之二內導管 10a 與 10b。內導管 10a 與 10b 連接位於密封環 4 附近之環形室 11 與 12。

密封環 4 包含一列充填聚四氟乙烯 (PTFE) 之低摩擦露波環。

本發明用於飼入觸媒粉末之方法及設備不限於以氣相進行之聚合方法，而是可成功地應用於烯烴聚合用液相法，如溶液聚合。在此情形，在轉動閥內部流動之沖洗化合物為對觸媒粉末為惰性之液態化合物，其較佳為選自丙烷、異戊烷、環己烷。例如在丙烯之溶液聚合中，沖洗化合物較佳為環己烷，其可作為聚合稀釋劑。

可聚合之 α -烯烴具有式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，其中 R 為氫或具有 1-12 個碳原子之烴基團。可得聚合物之實例為：

- 高密度聚乙烯（相對密度高於 0.940 之 HDPE），其包括乙烯同元聚合物及具有具 3 至 12 個碳原子之 α -烯烴的乙烯共聚物；
- 低密度（相對密度低於 0.940 之 LLDPE）及非常低密度與超低密度（相對密度低於 0.920 至 0.880 之 VLDPE 與 ULDPE）線形聚乙烯，其由具一或多個具有 3 至 12 個碳原子之 α -烯烴的乙烯共聚物組成；
- 乙烯與丙烯及低比例二烯之彈性三聚物、或乙烯與丙烯之彈性共聚物（衍生自乙烯之單元的含量為約 30 至 70 重量 % 之間）；

- 順聯聚丙烯、及丙烯與乙烯及/或其他 α -烯烴之結晶共聚物（衍生自丙烯之單元的含量超過 85 重量%）；
- 丙烯與 α -烯烴（如 1-丁烯）之順聯共聚物（ α -烯烴含量至多 30 重量%）；
- 藉丙烯及丙烯與乙烯之混合物（含至多 30 重量%之乙烯）的逐次聚合而得之抗衝擊性丙烯聚合物；
- 順聯聚丙烯、及丙烯與乙烯及/或其他 α -烯烴之非晶共聚物（含超過 70 重量%之衍生自丙烯的單元）。

在用於本發明方法之觸媒粉末包括菲利浦觸媒時，合適之撐體材料為無機化合物，特別是多孔性氧化物，如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO ，或這些氧化物之混合物。

撐體材料較佳為呈現 1 至 300 微米，特別是 30 至 70 微米間之粒度。特佳撐體之實例為矽膠、與式 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ 之鋁矽酸鹽溶膠，其中 a 表示範圍為 0 至 2，較佳為 0 至 0.5 之數目；因此其為鋁矽酸鹽或二氧化矽。此產物為市售，例如 Grace 之 Silica Gel 332。

將觸媒撐體摻雜含鉻之活性成分較佳為由溶液發生，或者在揮發性化合物之情形為由氣相發生。合適之鉻化合物為氧化鉻(VI)、鉻鹽（如硝酸鉻(III)與乙酸鉻(III)）、錯合物化合物（如乙醯丙酮酸鉻(III)或六羰基鉻）、或鉻之有機金屬化合物（如貳（環戊二烯基）鉻(II)、有機鉻酯或貳（芳烴）鉻(0)）。其較佳為使用硝酸鉻(III)。

撐體通常藉由在溶劑中以鉻化合物接觸撐體材料，去

除溶劑，及在 400 至 1100℃之溫度煅燒觸媒而裝載。因此撐體材料可懸浮在溶劑中或鉻化合物之溶液中。

除了含鉻活性成分，其他摻雜物質亦可應用於撐體系統。合適之此摻雜物質的實例為硼、氟、鋁、矽、磷、與鈦之化合物。

這些摻雜物質較佳為與鉻化合物一起應用於撐體，但是或可在應用鉻前後之分別步驟中應用於撐體。

在摻雜撐體時適合使用之溶劑的實例為水、醇、酮、醚、酯、與烴，甲醇特別適合。

摻雜溶液之濃度通常為每升溶劑為 0.1 至 200，較佳為 1 至 50 克之鉻化合物。

在應用期間鉻化合物對撐體之重量比例通常為 0.001:1 至 200:1，較佳為 0.005:1 至 100:1。

依照本發明方法之一個具體實施例，鉻觸媒係藉由對非活性前觸媒加入少量 MgO 及 / 或 ZnO，繼而以習知方式將此混合物活化而製備。此手段改良觸媒之靜電性質。

為了活化，例如在含氧之氧化大氣中，在流體化床反應器中將乾燥前觸媒在 400 至 1100℃之溫度煅燒。

為了防止吸附氧，冷卻較佳為在惰性大氣下發生。其亦可在氟化合物（如六氟矽酸銨）存在下進行此煅燒，藉此將觸媒表面以氟原子修改。

前煅燒階段係在氣相流體化床中發生。依照一個較佳具體實施例，其首先將混合物藉純惰性氣體（較佳為氮）流體化而加熱至 200 至 400℃，較佳為 250 至 350℃，繼而

以空氣取代，此時將混合物加熱至所需最終溫度。將混合物在最終溫度保持 2 至 20 小時且較佳為 5 至 15 小時之時間，然後將氣體流動切換回到惰氣，及將混合物冷卻。

在用於本發明方法之觸媒粉末包括戚-納觸媒成分時，以下為關於此型觸媒系統之進一步資訊。

戚-納觸媒系統包含藉元素週期表（新註）第 4 至 10 族之過渡金屬化合物與元素週期表第 1、2 或 13 族之有機金屬化合物的反應而得之觸媒。

特別地，過渡金屬化合物可選自 Ti、V、Zr、Cr、與 Hf 之化合物。較佳化合物為式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ ，其中 n 為 0 至 y 之間；y 為鈦之價數；X 為鹵素，及 R 為具有 1-10 個碳原子之烴基、或 COR 基。其中特佳為具有至少一個 Ti-鹵素鍵之鈦化合物，如四鹵化鈦或鹵醇鈦。較佳之指定鈦化合物為 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ 。

較佳之有機金屬化合物為有機 Al 化合物，而且特別是 Al-烷基化合物。烷基-Al 化合物較佳為選自三烷基鋁化合物，例如三乙鋁、三異丁鋁、三正丁鋁、三正己鋁、三正辛鋁。亦可使用鹵化烷基鋁、氫化烷基鋁或倍半氯化烷基鋁（如 $AlEt_2Cl$ 與 $Al_2Et_3Cl_3$ ），視情況地混合該三烷基鋁化合物。

特別適合之高產率 ZN 觸媒為其中將鈦化合物支撐在鹵化鎂（較佳為 $MgCl_2$ ）者。

如果目標為丙烯或高碳 α -烯烴之立體特異性聚合，則

在觸媒製備中可加入內電子予體化合物(ID)：此化合物通常選自酯、醚、胺、與酮。特別地，其較佳為使用屬於 1,3-二醚、鈦酸酯、苯甲酸酯、與琥珀酸酯之化合物。

除了存在於固態化合物中之電子予體，使用外電子予體(ED)加入烷基鋁輔觸媒成分或聚合反應器可得到進一步之改良。這些外電子予體可選自酯、酮、胺、醯胺、腈、烷氧基矽烷、與醚。電子予體化合物(ED)可單獨或彼此混合而使用。較佳為 ED 化合物係選自脂族醚、酯與烷氧基矽烷。較佳醚為 C₂-C₂₀ 脂族醚，而且特別是較佳為具有 3-5 個碳原子之環形醚，如四氫呋喃(THF)、二噁烷。

較佳酯為 C₁-C₂₀ 脂族羧酸之烷酯，而且特別是脂族單羧酸之 C₁-C₈ 烷酯，如乙酸乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯。

較佳烷氧基矽烷為式 $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$ ，其中 a 與 b 為 0 至 2 之整數，c 為 1 至 3 之整數，及和 (a+b+c) 為 4；R¹、R² 與 R³ 為具 1-18 個碳原子之烷基、環烷基或芳基。特佳為其中 a 為 1，b 為 1，c 為 2，R¹ 與 R² 至少之一選自具 3-10 個碳原子之分支烷基、環烷基或芳基，及 R³ 為 C₁-C₁₀ 烷基（特別是甲基）之矽化合物。此較佳矽化合物之實例為甲基環己基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基第三丁基二甲氧基矽烷、二環戊基二甲氧基矽烷。此外亦較佳為其中 a 為 0，c 為 3，R² 為分支烷基或環烷基，及 R³ 為甲基之矽化合物。此較佳矽化合物之實例為環己基三甲氧

基矽烷、第三丁基三甲氧基矽烷與第三己基三甲氧基矽烷。

以下實例進一步描述本發明而非限制其範圍。

實例

實例 1

自撐鉻觸媒之製備

使用之撐體為具有 320 平方米/克之表面積及 1.75 毫升/克之孔體積的粒狀 SiO_2 撐體。此撐體係由例如 Grace 以商標名 Sylopol 332 市售。

將以上粒狀 SiO_2 撐體接觸 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 於甲醇之溶液，及在 1 小時後在低壓下藉蒸餾去除溶劑。

所得中間產物含 0.2 重量 % 之鉻。將該中間產物在氣相流體化床中煨燒。首先將混合物以純氮流體化而加熱至 300°C ，繼而以空氣取代，此時將混合物加熱直到達到 700°C 之所需最終溫度。將混合物在最終溫度保持超過 10 小時，然後將氣體流動切換回到氮及將混合物冷卻。

其得到由平均直徑為 85 微米之顆粒組成之觸媒粉末。
觸媒粉末之計量及飼入

所得鉻觸媒粉末之計量及飼入係藉第 3 圖所示之具體實施例進行。

將鉻觸媒如乾燥粉末在氮大氣下儲存在保持在 35 巴之壓力的加料漏斗 21 中。

如關於第 1 圖所述，位於閥之轉子 1 內部的二凹部 7a 與 7b 可循序連接加料漏斗 21 底部及轉移線路 23 之入口，

使得轉動閥 22 接收來自加料漏斗 21 之觸媒粉末且操作觸媒粉末之定期體積計量及轉移。

閥 22 之轉子 1 每轉動 180° 可計量及轉移 25 克之上示觸媒粉末。同時在轉子之該轉動期間，將 100 克作為本發明沖洗化合物之氮經線路 24 飼入轉子 1 之內導管 10a、10b。如關於第 1 圖所解釋，該沖洗化合物拾取最終通過轉動閥之密封環的鉻觸媒粉末。將如此富觸媒粉末之該氮流在轉動閥 22 外部經線路 25 轉移至粉末收集槽 26。將觸媒粉末連續地輸送至目標為使鉻(VI)物種無害之處理步驟。

藉轉動閥 22 計量且因重力自凹部 7b 落下之觸媒沿線路 23 流動及進入線路 28，其為觸媒至聚合反應器之飼入線路。

作為觸媒載體之第二氮流以 100 公斤/小時之量經控制閥 29（其具有適當地調整氮至飼入線路 28 之流速的功能）進入飼入線路 28。因而該涉及氮流之氣力運輸將所需量之觸媒粉末飼入流體化床反應器 30。

氣相聚合

使用第 3 圖之流體化床反應器 30 進行聚乙炔之製備。聚合溫度為 112°C ，壓力為 21 巴。

將作為觸媒活化劑之三己鉛經線路 34 飼入反應器 30。

反應氣體混合物係由以下組成（體積%）：56%之乙炔、0.23%之 1-己炔、2%之己烷、41.77%之氮。

為了自排放之聚合物去除大部分氣體，其將製造之聚

乙烯自流體化床反應器 30 之下部經線路 41 排放且送至固 / 氣分離器 42。然後將經脫氣聚合物經線路 44 送至下游設備，如蒸發、乾燥及擠壓。

由於在轉動閥之內導管內部流動之沖洗化合物之存在，使用依照本發明之轉動閥可將 Cr 觸媒粉末以對設施操作者為高安全程度飼入聚合反應器。

實例 2

在流體化床反應器中使用 1-丁烯作為共單體而進行低密度線形聚乙烯 (LLDPE) 之製備。

其使用戚-納觸媒，包含以 WO 04/106388 號專利，實例 1 所述之步驟（依照其使用乙酸乙酯作為內予體化合物）製備之鈦固態觸媒成分，作為聚合觸媒。

以上觸媒粉末之計量及飼入係藉第 4 圖所示之具體實施例進行。將觸媒粉末如由質量平均直徑為 45 微米之顆粒組成之乾燥粉末儲存在加料漏斗 51，及保持在壓力為 35 巴之丙烷大氣下。

如關於第 1 圖所述，位於閥之轉子 1 內部的二凹部 7a 與 7b 可循序連接加料漏斗 51 底部及轉移線路 53 之入口，使得轉動閥 52 接收來自加料漏斗 51 之觸媒粉末且操作觸媒粉末之定期體積計量及轉移。

閥 52 之轉子 1 每轉動 180° 造成計量及轉移 15 克之上示觸媒粉末。同時在轉子之該轉動期間，將 200 克作為本發明沖洗化合物之氮經線路 54 飼入轉子 1 之內導管 10a、10b。該沖洗化合物拾取最終通過轉動閥之密封環的觸媒粉

末。將如此富觸媒粉末之該氮流在轉動閥 52 外部經線路 55 轉移至粉末收集槽 56。

藉轉動閥 52 計量且因重力自凹部 7b 落下之觸媒沿線路 53 流動及進入線路 57，其為觸媒粉末至觸媒活化容器 59 之飼入線路。

作為觸媒載體之第二氮流以 10 公斤/小時之量經控制閥 58（其具有適當地調整飼入線路 57 中丙烷之流速的功能）連續地進入飼入線路 57。因而該涉及丙烷流之氣力運輸將所需量之觸媒粉末引入觸媒活化容器 59 中。

使用三異丁鋁 (TIBAL) 與氯化二乙鋁 (DEAC) 之重量比例為 7:1 的混合物作為觸媒活化劑：將該混合物經線路 60 飼入活化容器 59。此外將作為外予體之四氫呋喃經線路 61 飼入活化容器 59。將以上觸媒成分在 50℃ 之溫度於丙烷中預先接觸 60 分鐘。

在離開活化容器 59 後，將活化觸媒粉末引入流體化床反應器（第 4 圖之元件符號 63），以在作為聚合稀釋劑之丙烷存在下共聚合乙烯與 1-丁烯。其使用氫作為分子量調節劑。

乙烯/1-丁烯聚合係在 80℃ 之溫度及 2.5 MPa 之壓力進行。氣態反應混合物之組成物：35 莫耳 % 之乙烯、16 莫耳 % 之 1-丁烯、7 莫耳 % 之氫、與 42 莫耳 % 之丙烷。

所得 LLDPE 共聚物顯示 0.920 克/立方公分之密度、0.94 克/10 分鐘之熔化指數 MIE。聚合物顆粒之平均直徑為約 990 微米。

由於在轉動閥之內導管內部流動的沖洗化合物之存在，使用依照本發明之轉動閥可連續地以對設施操作者為高安全程度將戚-納觸媒粉末飼入聚合反應器。

【圖式簡單說明】

本發明在以下參考附圖而更詳細地敘述，其為本發明範圍之例證而非限制。

第 1 圖為本發明之轉動閥沿平行轉子軸段而取之略示圖。

第 2 圖為本發明之轉動閥沿垂直轉子軸段而取之略示圖。

第 3 圖顯示本發明方法之第一具體實施例，其中藉第 1-2 圖之轉動閥將鉻為主觸媒計量及引入氣相聚合反應器中。

第 4 圖顯示本發明方法之第二具體實施例，其中藉第 1-2 圖之轉動閥將戚-納觸媒粉末計量及引入氣相聚合反應器中。

【主要元件符號說明】

1	轉子
2	定子
3	密封裝置
4	密封環
4 a	密封環
4 b	密封環
4 c	密封環

4 d	密 封 環
4 e	密 封 環
4 f	密 封 環
5	第 一 通 道
6	第 二 通 道
7 a	凹 部
7 b	凹 部
8 a	軸 承
8 b	軸 承
9 a	密 封 軸 承
9 b	密 封 軸 承
10 a	內 導 管
10 b	內 導 管
11	環 形 室
12	環 形 室
13 a	通 道
13 b	通 道
14	出 口 通 道
21	加 料 漏 斗
22	轉 動 閥
23	轉 移 線 路
24	線 路
25	線 路
26	粉 末 收 集 槽

27	線 路
28	線 路
29	控 制 閥
30	流 體 化 床 反 應 器
31	流 體 化 床
32	流 體 化 格 網
33	速 度 降 低 區
34	線 路
35	線 路
36	氣 / 固 分 離 器
37	線 路
38	壓 縮 機
39	熱 交 換 器
41	線 路
42	固 / 氣 分 離 器
43	線 路
44	線 路
51	加 料 漏 斗
52	轉 動 閥
53	轉 移 線 路
54	線 路
55	線 路
56	粉 末 收 集 槽
57	線 路

58	控制閥
59	觸媒活化容器
60	線路
61	線路
62	線路
63	流體化床反應器
64	流體化床
65	流體化格網
66	速度降低區
67	氣/固分離器
68	壓縮機
69	熱交換器
70	線路
71	管線
72	控制閥
73	排放導管
74	線路
75	控制閥
M	線路
R	特殊迴圈

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於將觸媒粉末引入聚合反應器之方法，其包含：

a) 藉包含定子、轉子、及排列於該定子與該轉子間之密封裝置的轉動閥將觸媒粉末計量；

b) 將經計量觸媒粉末自該轉動閥轉移至聚合反應器；

此方法進一步包含以下步驟：

c) 將沖洗化合物飼入一或多個排列在該轉動閥之轉子中的內導管；

d) 將觸媒粉末自該密封裝置沖除。

六、英文發明摘要：

A process for introducing a catalyst powder into a polymerization reactor comprising:

a) metering the catalyst powder by means of a rotary valve comprising a stator, a rotor and sealing means arranged between said stator and said rotor;

b) transferring a metered amount of catalyst powder from said rotary valve to a polymerization reactor;

the process further comprising the steps of:

c) feeding a flushing compound in one or more internal conduits arranged in the rotor of said rotary valve;

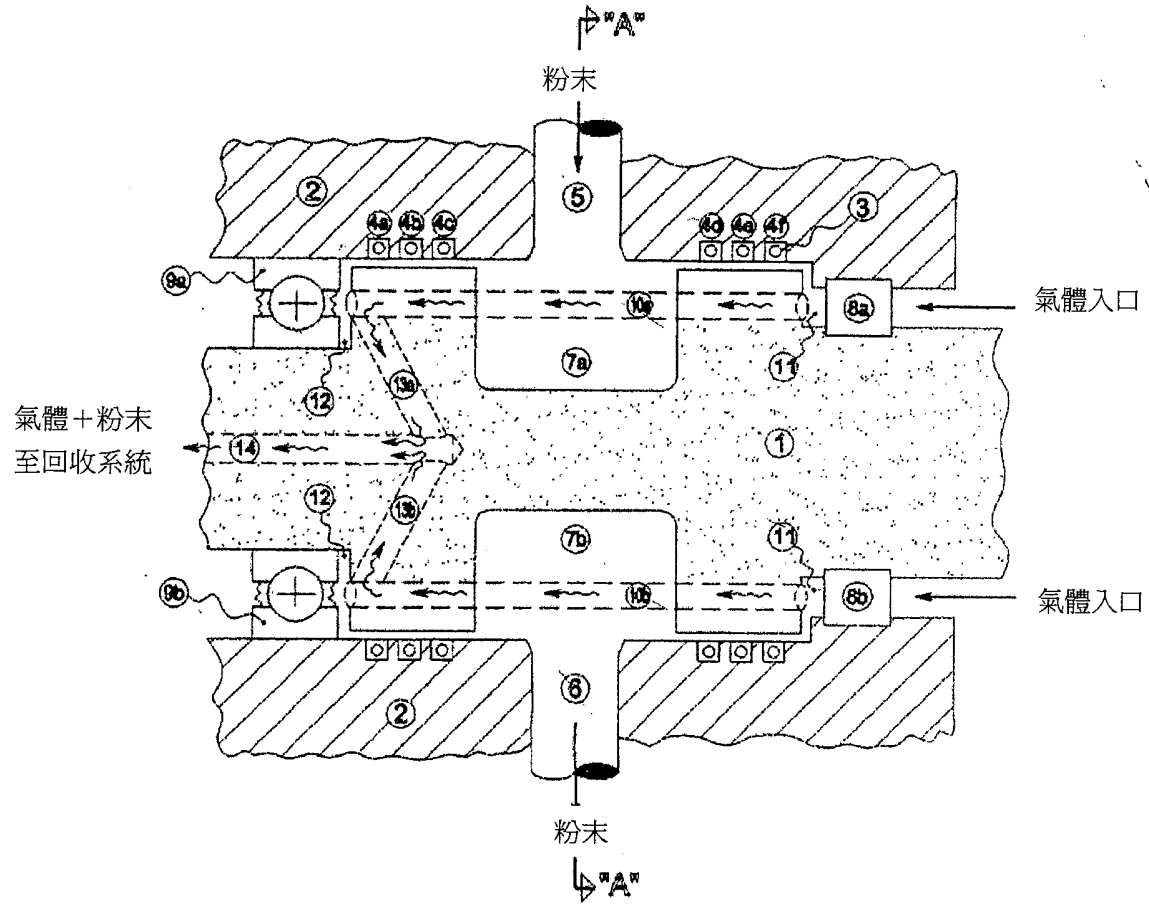
d) flushing the catalyst powder away from said sealing means.

十、申請專利範圍：

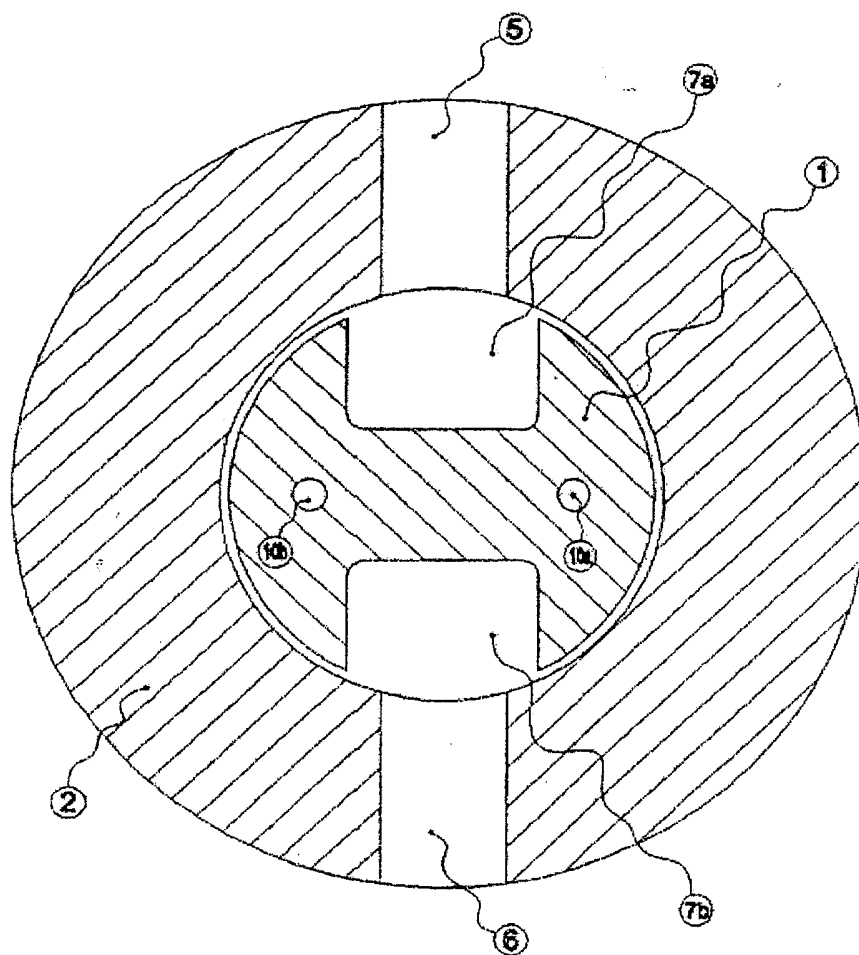
1. 一種用於將觸媒粉末引入聚合反應器之方法，其係包含：
 - a) 藉包含定子、轉子、及排列於該定子與該轉子間之密封裝置的轉動閥將觸媒粉末計量；
 - b) 將經計量觸媒粉末自該轉動閥轉移至聚合反應器；此方法進一步包含以下步驟：
 - c) 將沖洗化合物飼入一或多個排列在該轉動閥之轉子中的內導管；
 - d) 將觸媒粉末自該密封裝置沖除。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該觸媒粉末自該密封裝置沖除至置於轉動閥外部之收集系統。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多個排列於該轉子內部之導管連接位於該密封裝置附近之室。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒粉末為支撐於耐火氧化物上之氧化鉻為主菲利浦觸媒。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒粉末為包含支撐於氯化鎂上之四氯化鈦化合物的戚-鈉觸媒。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒粉末包含至少兩種不同之觸媒成分，第一成分為週期表第 4-6 族金屬之單環戊二烯基錯合物為主聚合觸媒，第二成分為具有三牙配位子之鐵成分為主聚合觸媒。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 c) 及 d) 係以連續方式操作。

- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 c)之沖洗化合物係選自氮、丙烷、異戊烷、己烷、環己烷。
- 9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 b)中將該經計量觸媒粉末在飼入該聚合反應器之前轉移至觸媒活化步驟。
- 10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 b)中藉氣態或液態載體將經計量觸媒粉末連續地轉移至該聚合反應器。
- 11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該載體係選自氮與丙烷。
- 12.一種用於將觸媒粉末引入聚合反應器中之設備，此設備包含：
 - 用於儲存該觸媒粉末之槽或加料漏斗；
 - 計量轉動閥，其包含定子、轉子、排列於該定子與該轉子間之密封裝置、及用於將沖洗化合物飼入該閥之轉子內部的沖洗裝置；
 - 用於將經計量觸媒粉末輸送至該聚合反應器之轉移裝置。
- 13.如申請專利範圍第 12 項之設備，其中該沖洗裝置包含一或多個在該轉子中沿其軸向方向排列之內導管。
- 14.如申請專利範圍第 12-13 項之設備，其中該一或多個內導管連接位於該密封裝置附近之室。
- 15.如申請專利範圍第 12 項之設備，其中該轉動閥之轉子包含一或多個用於收集及將觸媒粉末計量之凹部。

十一、圖式：

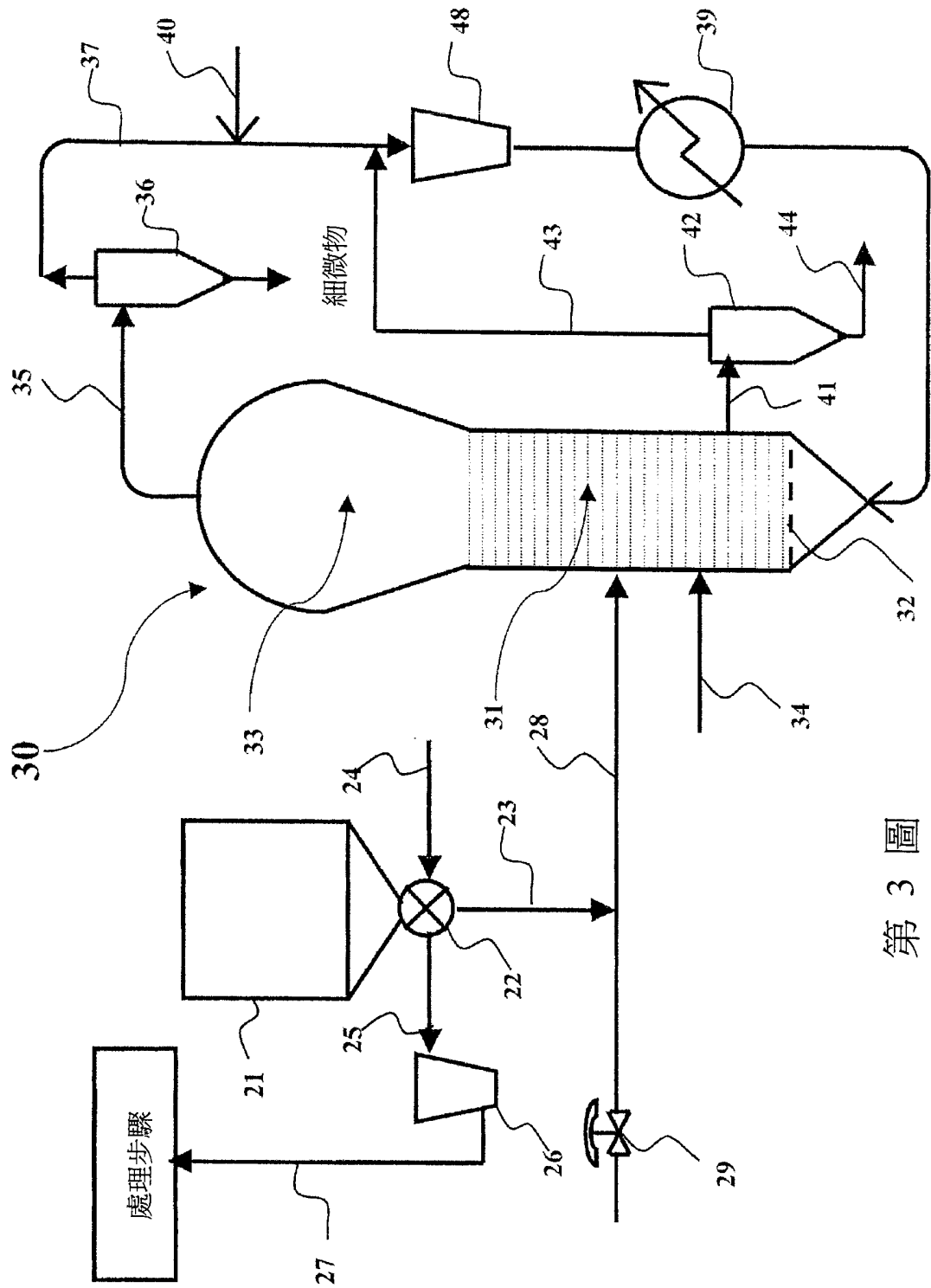


第 1 圖

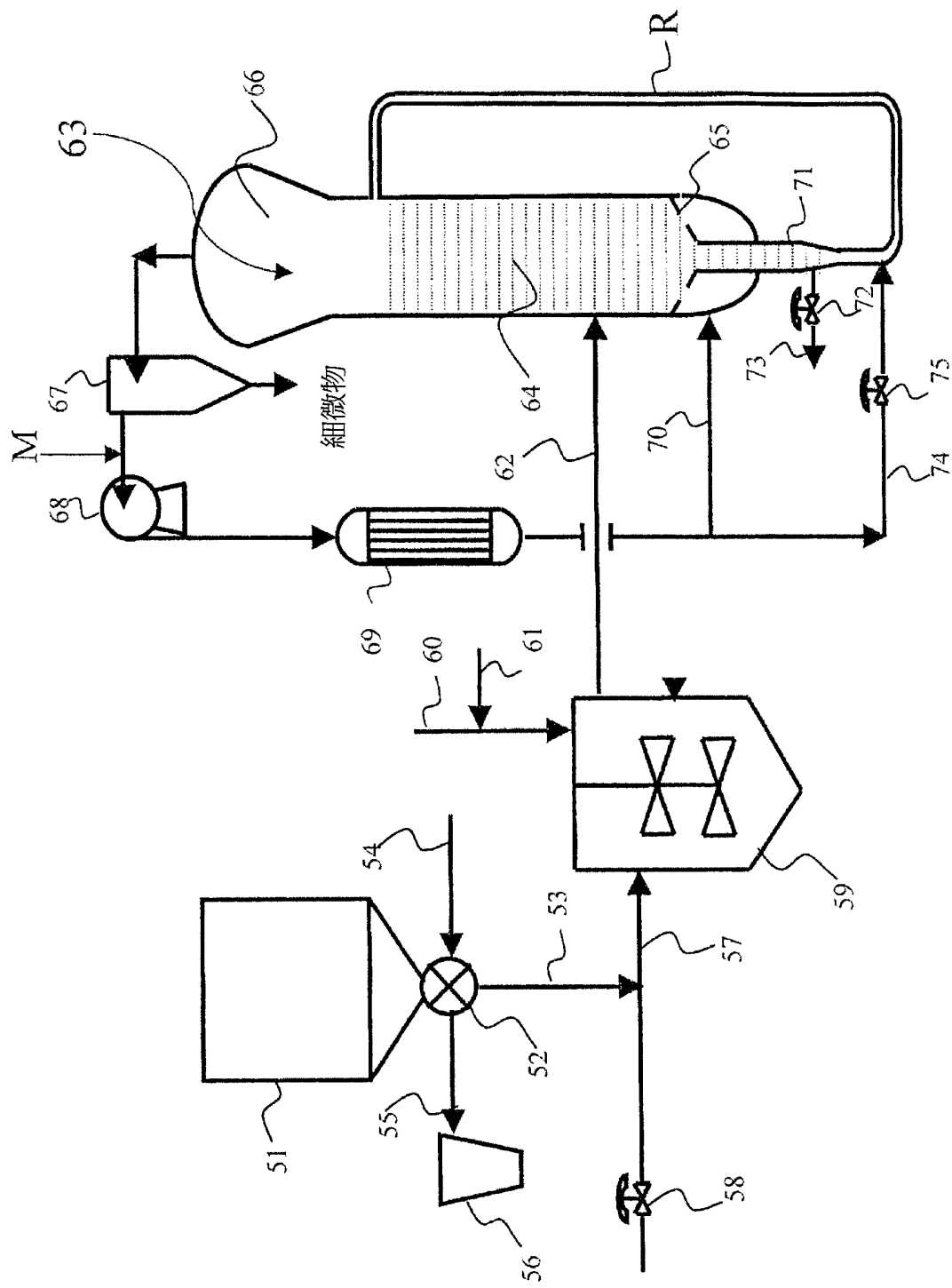


SECT. "A-A"

第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	轉 子
2	定 子
3	密 封 裝 置
4 a	密 封 環
4 b	密 封 環
4 c	密 封 環
4 d	密 封 環
4 e	密 封 環
4 f	密 封 環
5	第 一 通 道
6	第 二 通 道
7 a	凹 部
7 b	凹 部
8 a	軸 承
8 b	軸 承
9 a	密 封 軸 承
9 b	密 封 軸 承
10 a	內 導 管
10 b	內 導 管
11	環 形 室
12	環 形 室
13 a	通 道
13 b	通 道
14	出 口 通 道

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。