

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/42 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107982.4

[45] 授权公告日 2007年4月18日

[11] 授权公告号 CN 1310966C

[22] 申请日 2003.10.10

[21] 申请号 200380107982.4

[30] 优先权

[32] 2002.12.31 [33] US [31] 60/437,715

[86] 国际申请 PCT/US2003/032359 2003.10.10

[87] 国际公布 WO2004/060938 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.29

[73] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 T·R·维阿里尔

G·V·耶尼泰驰 S·C·海恩斯

D·辛格 T·泊尔驰罗派克

[56] 参考文献

US5747612A 1998.5.5

CN1352657A 2002.6.5

WO9639450A 1996.12.12

审查员 孙卓奇

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

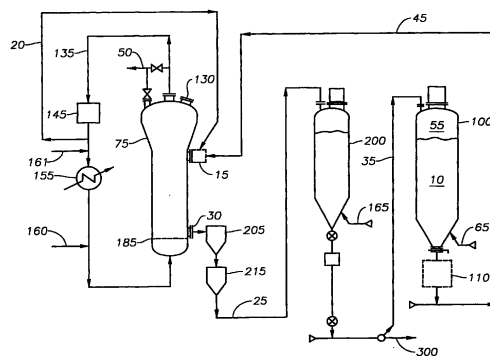
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称

在气相反应器中将催化剂转换成不相容催化剂的方法

[57] 摘要

本发明涉及在气相反应器中将第一聚合催化剂体系转换成第二聚合催化剂体系的方法，所述第二聚合催化剂体系与第一聚合催化剂体系是不相容的。该新方法包括下述步骤：进行利用第一聚合催化剂体系的第一聚合反应；停止第一聚合反应；在保持基本上是封闭的系统的同进，取出反应器中第一聚合反应的内容物；然后，在这个基本上是封闭的系统中，向反应器中引入基本上不含杂质的种子床；向反应器中引入第二进料体系和第二催化剂体系；并且进行第二聚合反应。



1、一种在气相反应器中将第一聚合催化剂体系转换成第二聚合催化剂体系的方法，所述第二聚合催化剂体系与第一聚合催化剂体系是不相容的，该方法包括下述步骤：

a) 在气相反应器中利用第一聚合催化剂体系进行第一聚合反应，

b) 停止第一聚合反应，

c) 在保持基本上是封闭的系统和/或在气相反应器中提供足够的压力以阻止外界的杂质进入的同时，取出气相反应器中的所述第一聚合反应的内容物，

d) 在所述取出步骤之后，在该基本上是封闭的系统中，向气相反应器中引入包含少于 10ppm 杂质的基本上不含杂质的种子床，

e) 向气相反应器中引入第二进料体系，

f) 向气相反应器中引入第二催化剂体系，并且

g) 进行第二聚合反应。

2、根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 a) 中形成聚合产物，且随后通过取出第一聚合反应的部分产物，在容器中用惰性气体吹扫所述取出的产物并于惰性气体的覆盖下储存所述取出的产物，以制成基本上不含杂质的种子床。

3、根据权利要求 2 的方法，其中吹扫在第一容器中进行，和吹扫的产物储存在第二容器中。

4、根据权利要求 1 的方法，其中基本上不含杂质的种子床由第二聚合反应器获得。

5、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述第一聚合催化剂体系包括齐格勒-纳塔催化剂体系，和所述第二聚合催化剂体系包括金属茂催化剂体系。

6、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述取出所述第一聚合系统的内容物的步骤包括通过卸料口取出大于 95 体积%的所述内容物。

7、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述停止第一聚合反应的步骤包括向第一聚合反应中加入催化剂扼杀剂。

8、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中所述基本上不含杂质的种子床是通过用惰性气体和蒸汽吹扫所述种子床制得的。

9、根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中通过在反应器中提供足够的压力以阻止外界的杂质进入来使反应器保持为基本上封闭的系统。

在气相反应器中将催化剂转换成不相容催化剂的方法

可参照的相关申请

本申请要求以申请日为 2002 年 12 月 31 日的美国临时专利申请 60/437,715 为优先权。

本发明的领域

本发明涉及在气相反应器中，使一种催化剂体系转换成另一种不相容催化剂体系的方法。特别地，该方法包括：停止第一聚合反应，取出来自第一聚合反应的基本上所有内容物而不向反应器中引入杂质，随后向反应器中加入第二聚合反应组分而不引入杂质，且无需吹扫反应器，进行第二聚合反应。

背景技术

用于单体尤其是烯烃单体的均聚和共聚的气相方法是本领域公知的。这种方法可以这样进行：例如，向树脂颗粒和催化剂搅拌床和/或流化床引入气态单体。

在烯烃的流化床聚合中，所述聚合是在流化床反应器中进行的，其中借助含有气态反应单体的上升气流使聚合物颗粒床保持在流化态。搅拌床反应器中的烯烃聚合由于有助于床的流态化的反应区中机械搅拌器的作用，而与气体流化床反应器中的聚合不同，本文所用的术语“气相反应器”将包括流化床反应器和搅拌床反应器。

气相反应器的启动通常是采用预聚物颗粒床，即“种子床”。在聚合反应启动后，种子床有时被称作“反应器床”。

反应器床包括含有聚合物颗粒、催化剂、反应物和惰性气体的床。借助于来自反应器底部的流态化气流的连续向上的流动，使这种反应混合物保持在流化态，所述气流包括从反应器顶部循环回来的循环气流，以及所加入的补充反应物和惰性气体。分配器板一般地被安装在反应器下部，以有助于分配流态化气体到反应器床，并且在停止供应循环气时，

还可作为反应器床的支撑物。在新聚合物生成的同时，取出聚合物产物以基本上保持反应器床的高度。一般会通过安装在反应器下部、在分配器板附近的一个或多个卸料口来取出产物。

该聚合方法可以采用齐格勒-纳塔催化剂、金属茂催化剂或其它已知的适用于气相方法的聚合催化剂。各种气相聚合方法是已知的。例如在美国专利 4543399 和 4588790 中所述的，循环气流可被冷却到低于露点的温度，从而引起部分循环气流的冷凝。在这个方法中，这种有意地将液体引入循环气流或直接引入反应器的做法，通常被称作“冷凝式”操作。

关于流化床反应器及其操作的进一步的详细描述，在例如美国专利 4243619, 4543399, 5352749, 5436304, 5405922, 5462999, 和 6218484 中公开，所有这些文献结合在此作为参考。

在用工业反应器生产烯烃聚合物过程中，往往需要由一种生产有特定性能和特性的聚合物的催化剂体系转换成另一种能够生产有不同化学和/或物理特性的聚合物的催化剂体系。相容的齐格勒-纳塔型催化剂之间的转换一般容易进行。然而，在催化剂是不相容的或是不同类型的情况下转换方法往往是复杂的。例如，在常规的齐格勒-纳塔型催化剂和铬基催化剂（两种不相容的催化剂）之间的转换，已经发现常规的齐格勒-纳塔催化剂或助催化剂/活化剂的某些成分起铬基催化剂的毒物的作用。结果是，这些毒物妨碍铬催化剂促进聚合。

过去，为了实现不相容的催化剂之间的有效转换，利用各种本领域公知的技术停止第一催化烯烃聚合过程，然后吹扫和清空反应器。在新种子床加入以后，但在新反应物加入之前，反应器将进行另一个吹扫步骤以除去任何杂质如催化剂毒物以及在清空或再给反应器装料时引入的水和/或氧。这种净化步骤既费时又昂贵，在工业操作中聚合反应被重新启动之前，有时需要大约 4 天或更多的反应器停车时间。

在 Agapiou 等人提出的相互转换两个不相容催化剂的方法中（参见美国专利 5442019、5672665、5753786 和 5747612），是这样除去初始催化剂而无需停止聚合反应和清空反应器的：(a) 停止向反应器引入第

一催化剂，(b)引入催化剂扼杀剂，和(c)向反应器中引入第二催化剂。但是，在有转换过程中存在的第一聚合反应得到聚合物产物时，可能导致由两种催化剂制成的产物，其使得生成的最终产物可能具有不是最佳的聚合物性能。

Bybee 等人在 W00058377 中公开了一种在两种不相容聚合催化剂之间转换的方法：停止第一聚合反应，取出反应器中的聚合物，用氮气吹扫反应器，向反应器中加入聚合物颗粒的种子床，并用第二聚合催化剂聚合烯烃。但是，在 Bybee 公开的内容中，由于在取出第一聚合反应的聚合物的过程中要打开反应器，将会把杂质如湿气、空气或其它潜在的催化剂毒物引入反应器。而且，由于打开反应器与大气环境接触，会在反应器壁上形成一薄层氧化物，这层氧化物会妨碍后续的反应器操作的连续性。因此，Bybee 要求在引入种子床之后进行一个吹扫反应器的步骤，以除去被引入反应器中的氧。Bybee 还公开了一个向反应器中的种子床加入干燥剂的步骤，以除去在打开反应器时所引入的湿气。这种吹扫和干燥步骤要求额外的反应器停车时间，这就等同于产量的损失和成本的增加。

因此，需要将一种催化剂体系转换成另一种不相容催化剂体系的方法，在该方法中能减少气相反应器的停车时间。本发明能满足这种需求。

发明概述

本发明涉及一种在气相聚合反应器中将第一催化剂体系转换成第二催化剂体系的方法，所述第二催化剂体系与第一催化剂体系是不相容的。在本发明的一个实施方式中，该方法包括：a) 停止第一聚合反应；b) 清空气相反应器中第一聚合反应的内容物，同时基本上阻止杂质进入反应器；c) 向反应器中引入基本上不含杂质的种子床，同时基本上阻止杂质进入反应器；d) 向反应器中引入第二催化剂体系；并且 e) 进行第二聚合反应。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种在气相反应器中将第一聚合催化剂体系转换成第二聚合催化剂体系的方法，所述第二聚合催化剂体系与第一聚合催化剂体系是不相容的。该方法包括：a) 在气相反应器中

利用第一聚合催化剂体系进行第一聚合反应，生成聚合产物；b)通过取出来自第一聚合反应的部分产物，在第一容器中吹扫所述取出的产物，以除去在所述取出的产物中的反应物和减活化的催化剂，并且在第二容器中于惰性气体的覆盖下储存所述取出的产物，以制成基本上不含杂质的种子床；c)停止第一聚合反应；d)在保持基本上是封闭的系统的同时，取出气相反应器中所述第一聚合反应的内容物；e)在所述取出步骤之后，在该基本上是封闭的系统中，向气相反应器中引入所述基本上不含杂质的种子床；f)向气相反应器中引入第二进料体系；g)向气相反应器中引入第二催化剂体系；并且h)进行第二聚合反应。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种在气相反应器中将第一聚合催化剂体系转换成第二聚合催化剂体系的方法，所述第二聚合催化剂体系与第一聚合催化剂体系是不相容的。该方法包括：a)在气相反应器中利用第一聚合催化剂体系进行第一聚合反应，生成聚合产物；b)通过取出第一聚合反应的部分产物，在一个容器中吹扫所述取出的产物，以除去在所述取出的产物中的反应物和减活化的催化剂，并且在所述容器中于惰性气体的覆盖下储存所述取出的产物，以制成基本上不含杂质的种子床；c)停止第一聚合反应；d)在保持基本上是封闭的系统的同时，取出气相反应器中所述第一聚合反应的内容物；e)在所述取出步骤之后，在该基本上是封闭的系统中，向气相反应器中引入所述基本上不含杂质的种子床；f)向气相反应器中引入第二进料体系；g)向气相反应器中引入第二催化剂体系；并且h)进行第二聚合反应。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种在气相反应器中将第一聚合催化剂体系转换成第二聚合催化剂体系的方法，所述第二聚合催化剂体系与第一聚合催化剂体系是不相容的。该方法包括：a)在气相反应器中利用第一聚合催化剂体系进行第一聚合反应；b)停止第一聚合反应；c)在保持基本上是封闭的系统的同时，取出气相反应器中所述第一聚合反应的内容物；d)从第二聚合反应器得到基本上不含杂质的种子床；e)在所述取出步骤之后，在该基本上是封闭的系统中，向气相反应器中引入所述基本上不含杂质的种子床；f)向气相反应器中引入第二进料体系；

g) 向气相反应器中引入第二催化剂体系；并且 h) 进行第二聚合反应。

附图简要说明

图 1 表示根据本发明的一个实施方式的气相聚合装置的流程图；

图 2 表示一个简化流程图，显示根据本发明的一个实施方式得到并且储存基本上不含杂质的种子床的方法；

图 3 表示一个简化流程图，显示根据本发明的一个实施方式得到并且储存基本上不含杂质的种子床的方法；

图 4 表示一个简化流程图，显示根据本发明的一个实施方式得到并且储存基本上不含杂质的种子床的方法；

图 5 表示一个简化流程图，显示根据本发明的一个实施方式得到基本上不含杂质的种子床的方法；

图 6 表示一种在聚合过程中种子床输送管线可与反应器相连接的结构；

图 7 表示一种在聚合过程中种子床输送管线可与反应器进行可拆卸连接的结构，但是它能与反应器连接以输送种子床；

发明详述

本发明涉及一种将第一催化剂体系转换成第二催化剂体系的方法，所述第二催化剂体系与第一催化剂体系在气相聚合反应器中是不相容的。在本说明书和权利要求中，术语“催化剂”和“催化剂体系”可互换使用。

本文所述的“相容的催化剂”是指那些有相似的单体和共聚单体的终止和插入动力学和 / 或无有害的相互作用的催化剂。“不相容的催化剂”是指满足下列一个或多个条件的那些：1) 催化剂一起存在使至少一种催化剂的活性降低 50% 以上；2) 在相同反应条件下一种催化剂制造的聚合物的分子量是体系中另一种催化剂制造的聚合物的分子量的两倍以上；和 3) 在相同的条件下催化剂在共聚单体并入率或反应竞聚率方面的差别在约 30% 以上。有害的催化剂的相互作用会导致生成劣质产物。例如，在生产后来要被加工成膜的树脂的过程中，不相容的催化剂或有害的催化剂相互作用将会导致生成高分子量的物质，其在后续的

膜中看起来象凝胶。

虽然本发明的优选实施方案涉及常规的齐格勒-纳塔催化剂和金属茂催化剂之间的转换,但是任何不相容的催化剂之间的转换也在本发明的范围内。例如,常规的齐格勒-纳塔催化剂和铬催化剂之间的转换或者铬催化剂和金属茂催化剂之间的转换乃至常规的齐格勒-纳塔钛催化剂和齐格勒-纳塔钒催化剂之间的转换。本发明还涉及金属茂体系和混合齐格勒-纳塔金属茂体系之间的转换,反之亦然。本发明打算不限制不相容的催化剂之间的转换方向,然而,优选的是本发明的转换过程从与金属茂催化剂体系不相容的催化剂开始。

常规的齐格勒-纳塔催化剂包括过渡金属卤化物如钛或钒的卤化物,和1、2或3族金属的有机金属化合物,典型的是三烷基铝化合物,它用作过渡金属卤化物的活化剂。某些齐格勒-纳塔催化剂体系结合有内部电子给体,所述内部电子给体配合到烷基铝或过渡金属上。过渡金属卤化物可以被负载到卤化镁上或配合到其上。这种活性的齐格勒-纳塔催化剂还可以被浸渍到无机载体如二氧化硅或氧化铝上。在本说明书中,还将例如参考文献U.S.P. 4460755中所述的二茂铬催化剂视为常规的齐格勒-纳塔催化剂。关于常规的齐格勒-纳塔催化剂的更详细的情况,请参考例如美国专利3687920、4086408、4376191、5019633、4482687、4101445、4560671、4719193、4755495、5070055,所有这些文献结合在此作为参考。

金属茂催化剂例如是那些可由下式衍生的庞大体积配体过渡金属化合物:



其中L为庞大体积配体;A是至少一种卤素离去基团,M是过渡金属,m和n使得总的配体价态数等于过渡金属的价态数。优选地,催化剂是四配位的,以使该化合物可电离成 1^+ 价态。

配体L和A可以相互桥连,并且如果存在两个配体L和/或A,那么可以是桥连的。金属茂化合物可以是有两个或更多配体L的全夹心化合物,其配体可以是环戊二烯基配体或环戊二烯衍生的配体;或有一个

配体 L 的半夹心化合物，其配体是环戊二烯基配体或环戊二烯基衍生的配体。

金属茂化合物包含可形成环状基团的多种键合原子，优选碳原子。庞大体积配体可以是环戊二烯基配体或环戊二烯基衍生的配体，其可以是单核或多核或任何其它的能 η -5 键合到过渡金属原子上的配体。一种或多种庞大体积配体可以 π 键合到过渡金属原子上。过渡金属原子可以是 4、5 或 6 过渡金属和 / 或来自镧系和铜系的过渡金属。其它配体可被键合到过渡金属上，例如至少一种卤素作为离去基团可与过渡金属分离。金属茂催化剂和催化剂体系的非限制性实例公开在例如美国专利 4871705、4937299、5017714、5120867、5057475、5096867、5055438、5227440、5153157、5198401、5241025、4530914、4952716、5064802、5124418、4808561 和 4897455 中，所有这些文献结合在此作为参考。结合在此作为参考的还有 EP-A-0129368，EP-A-0520732，EP-A-0277003，EP-A-0277004，EP-A-0420436，W091/04257，W092/00333，W093/08221 和 W093/08199。

金属茂催化剂还可以负载于本领域公知的载体材料上，例如无机氧化物如二氧化硅、氧化铝、氧化镁或聚合物如聚乙烯。金属茂催化剂可以负载于单一载体上或者分别使金属茂催化剂负载于一种载体上和使活化剂负载于另一种载体上。

现在参考图 1，聚合在气相反应器 75 中进行。如前所述，在气相反应器中聚合是在流化床中进行的，在流化床中反应混合物（包括聚合物颗粒床、催化剂、反应物和惰性气体）借助于来自反应器底部的连续向上流动的流态化气流而保持在流化态。循环气从反应器 75 的顶部经管线 135 采出。作为流态化气流由反应器 75 的底部再次被引入之前，循环气在压缩机 145 中被压缩并在热交换器 155 中冷却。流态化气流还可以包含补充的反应物和惰性气体，可通过管线 160 和 / 或管线 161 将它们引入管线 135。分配器板 185 被安装在反应器下端，以有助于向反应器床分配流态化气体，并且在停止供应流态化的或循环的气体时，还可作为反应器床的支撑物。在生成新的聚合物的同时，聚合物产物经一个

或多个安装在反应器 75 下部、邻近分配器板 185 的卸料口 30 排出。聚合物产物可被输送到产物室 205，并随后进入能够将聚合物产物经输送管线 25 输送到产物吹扫箱 200 中的产物泄料桶 215 中。利用吹扫系统 165 将氮气和蒸汽注入到产物吹扫箱 200 中，以除去反应物（如烃）并且停止或者阻止任何继续的聚合反应，这种停止或者阻止是通过氧化任何催化剂或助催化剂来进行的。聚合物产物随后可从产物吹扫箱 200 中输送出来，到达下游的工序 300，工序 300 包括挤出或包装工序。

为了启动第一催化剂体系到第二催化剂体系的转换，首先应当停止第一聚合反应。停止聚合反应的方法是本领域公知的。非限制性的实例包括：停止催化剂进料且使反应衰减，向反应器引入催化剂毒物或者调整反应器条件以停止聚合反应，如通过降低反应器的压力和 / 或温度到低于维持聚合反应所必要的条件。优选的是通过引入催化剂毒物或“催化剂扼杀剂”来使聚合反应停止。

在本发明说明书中，催化剂扼杀剂不包括可在正常聚合状态过程中包含在单体或共聚单体进料物流中的少量毒物或杂质。催化剂扼杀剂包括可逆的毒物例如但不限于一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、内烯烃、2-丁烯等、内二烯、2-4 己二烯等、链烯烃和丁二烯。可逆的催化剂扼杀剂一般初期抑制催化剂活性和聚合反应一段时间，但不会使催化剂不可逆地失活。这些可逆的催化剂扼杀剂可按任何组合或引入顺序用于本发明的方法中。用于本发明的催化剂扼杀剂还包括不可逆的催化剂扼杀剂，这些扼杀剂使催化剂的聚合烯烃的能力不可逆地失去。这种不可逆的催化剂扼杀剂包括但不限于例如氧气、水 (H₂O)、醇类、二醇类、酚类、醚类、羰基化合物类如酮类、醛类、羧酸类、酯类、脂肪酸类，炔类（如乙炔）、胺类、腈类、亚硝酸化合物、吡啶、吡咯、硫化羰 (COS) 和硫醇。这些不可逆的催化剂扼杀剂可按任何组合或引入顺序用于本发明的方法中。还可以使用一种或多种可逆的催化剂扼杀剂和不可逆的催化剂扼杀剂的混合物，但是，本领域普通技术人员知道某些扼杀剂可能会相互反应，所以分开加入较好。

再来参考图 1，在停止第一聚合反应后，通过连续地或间歇地卸料，

取出反应器 75 中的内容物。该反应器内容物包括未反应的单体或共聚单体进料、未反应的催化剂、聚合产物、反应器床、聚合反应的副产物和催化剂毒物（如果有的话）。取出第一聚合反应的内容物的方法并不是关键性的，但是，需要防止引入额外或显著的杂质的步骤。因此，优选的是在所述取出步骤中反应器 75 应保持基本上是封闭的系统。本文中使用的“杂质”是指空气、湿气或其它催化剂毒物。本文中使用的“基本上是封闭的系统”是指反应器不暴露于大气中，以免额外或显著的杂质进入反应器。

在一个优选的实施方式中，常规地清空反应器是通过卸料口 30 来进行常规的产物卸料。聚合过程中，在生成产物的同时所进行的产物卸料是间歇地取出聚合物产物，如前所述，以维持反应器中的产物量。在聚合反应停止以后，该同一产物卸料系统可被用于基本上清空反应器中的内容物。一般地，可采用这些常规的产物卸料系统，以取出大于 95%，优选大于 99%，更优选大于 99.5% 的反应器内容物。在另一个实施方式中，惰性气体如氮气可被进料到反应器 75 中，以有助于反应器床的流态化，从而促进反应器内容物的取出。

在取出第一聚合反应的内容物之后，向气相反应器中以避免在反应器中引入杂质的方式加入种子床，即，同时保持系统基本上是封闭的。在被引入反应器时，种子床本身基本上不含杂质，以便在引入种子床后不需要吹扫反应器。“基本上不含杂质”是指在种子床中，每百万重量份气相中含有少于 50 份的杂质 (ppmw)，更优选少于 10ppmw，最优选少于 5ppmw。杂质量等于或大于 50ppmw 时则意味着有额外或显著的杂质。对基本上不含杂质的种子床的聚合物组成的选择是本领域普通技术人员公知的。优选地，基本上不含杂质的种子床具有的聚合物组成是与由正在转换的催化剂体系制得的聚合物相似或相容的。

获得并输送到反应器中的基本上不含杂质的种子床的具体方法对本发明来说并不是关键性的。但是，获得并输送到反应器中的基本上不含杂质的种子床的几种实施方式的示意图可参见图 2-5 所示。

现在参见图 2，在一个实施方式中，在常规操作过程中，聚合物产

物从反应器 75 卸料，经管线 25 输送到产物吹扫箱 200。种子床在产物吹扫箱 200 中经惰性气体吹扫系统 165 吹扫，以使催化剂物质减活并除去杂质，所述惰性气体吹扫系统如在聚合物工业中公知的氮气和蒸汽吹扫系统。然后将产物经输送管线 35 输送到种子床容器 100，在这里可由惰性气体系统 65 提供的惰性气体覆盖下储存基本上不含杂质的种子床。种子床容器 100 可配置有一个漏斗 50 通向大气。需要时，种子床可经输送管线 45 输送到反应器 75。

参见图 3，在一个实施方式中，在常规操作过程中，聚合物产物从反应器 75 卸料，经管线 25 直接输送到种子床容器 100。惰性气体吹扫系统 165 如氮气和蒸汽吹扫系统用于从种子床中除去反应物，并使催化剂物质减活。种子床可在由惰性气体系统 65 提供的惰性气体覆盖下储存在容器 100 中。需要时，种子床可经输送管线 45 输送到反应器 75。

现在参见图 4，在另一个实施方式中，基本上不含杂质的种子床从反应器 75 在常规操作下被输送到储存容器 100。通过向储存容器 100 中注入蒸汽和干燥氮气的混合物 165 以输送种子床到达储存容器 100 中，产物颗粒中所含的催化剂物质和反应物被减活，而且未向种子床中引入杂质。随后，可经惰性气体吹扫系统 65 施加惰性气体的覆盖垫或层，以保持种子床基本上不含杂质。种子床制成以后，可经输送管线 45 在后续工序中引入反应器中，在将其引入反应器后无需吹扫。

现在参见图 5，在另一个实施方式中，从另一个聚合反应器直接提供种子床给反应器 75，同时避免引入额外或显著的杂质。例如，可从第二反应器 275 经与反应器相连的管线或管线系统 40 直接提供种子床，条件是管线或管线系统 40 基本上是封闭的系统。尽管这种输送是可行的，但并不是优选的，因为在进度安排上很困难。

容器 100 优选是垂直的储料箱，尽管任何合适的容器都是可用的，诸如斗车、半散装袋等。种子床 10 可被储存在容器 100 中，并以惰性气体 55 覆盖，以保持引入到反应器 75 中的种子床 10 基本上不含杂质。

再来参见图 1，在一个优选的实施方式中，为向反应器中引入基本上不含杂质的种子床，采用种子床输送管线 45 从容器 100 向反应器 75

输送种子床。种子床输送管线 45 与反应器 75 可以是永久连接，也可以是例如通过管线连接轴进行可拆卸连接。输送管线 45 和反应器 75 的连接是在种子床装料点 15 处进行的。

聚合过程中，当种子床输送管线 45 与反应器 75 连接时，种子床输送管线 45 应当不断地被吹扫，以免聚合物或反应物沉积在输送管线 45 中，或者应当在将基本上不含杂质的种子床引入反应器之前吹扫输送管线 45，以除去任何预先沉积在输送管线 45 中的聚合物或反应物。例如，参见图 6，反应器循环气的滑流 20 可连续不断地被引入反应器附近的输送管线 45，并被循环回反应器 75 中以抑制不断增多的催化剂 / 聚合物颗粒沉积在输送管线 45 中。可以使用其它吹扫气流，但是，使用那些组成对聚合反应没有负作用的吹扫气流是更有利的。而且优选的是保持种子床输送管线 45 与反应器 75 相连接，以利于最小化其再安装到反应器 75 上时所需要的安装与维护工作。阀 80，如全汽门阀 (full port valve)，可以被安装在种子床输送管线 45 靠近反应器的一端，以实现反应器 75 与容器 100 在正常的反应操作过程中的隔离。

除了与反应器 75 永久连接以外，在种子床输送管线 45 不用于输送种子床时，还可将该管线从反应器 75 上拆卸下来。参见图 7，在这个实施方式中，排气阀 85 可被安装在种子床输送管线 45 上邻近阀 80 入口的位置，管线连接轴 90 将阀 80 与排气阀 85 连起来。管线连接轴 90 是可以活动的，以关闭阀 80 和排气阀 85。在输送种子床之前，连接轴 90 可以是连接上的，且种子床输送管线 45 和连接轴 (阀 80 关闭) 用惰性气体如来自供应源 70 的氮气吹扫，以确保在种子床输送过程中不向反应器 75 引入杂质。

尽管在图 1 中，种子床装料点 15 如图所示是被设置在反应器 75 的圆柱体部分，但是本发明的宗旨并不限于此。与反应器 75 相关的种子床装料点 15 的定位可由本领域普通技术人员进行选择。例如，种子床装料点 15 还可以方便地设置在反应器 75 的圆顶附近的其它位置，例如在装料点 130 处，或被安装在现成的输送管线内。

可采用任何常规方法将种子床 10 输送到反应器 75 中，条件是在这

个装料或引入步骤中，种子床 10 以最终压力高于反应器中所保持的压力被输送到反应器 75 中。例如，可采用抽吸、吸气或在压力下由惰性气体将种子床吹入反应器中来将种子床输送到反应器中。在装入种子床 10 的过程中，零反应器压力是可行的，但是，优选的是在反应器 75 中具有略微的正压力，以有助于阻止潜在的空气和 / 或湿气的入侵。在这种情况下，如果反应器保持的压力足以阻止杂质的入侵，即，该系统仍然基本上是封闭的，则可以打开反应器与大气接触。

密相惰性气体可被用作载体以从容器 100 向反应器 75 输送种子床 10，尽管可通过输送管线 45 进行输送。再来参见图 1，可以使用公知的输送设备 110 如按额定的压差使用的泄料桶系统或回转式给料器。也可以采用稀相惰性气体输送，只要在装料过程中它能以高于反应器压力的压力将种子床 10 输送到反应器 75。输送设备 110 如基于输送系统的标准回转式给料器也可用于稀相系统。其它选择包括：对来自储存容器的高排料速率采用重力流输送系统，其设置在高于气相反应器装料点的位置。在每个这样的系统中，反应器 75 可装配对着漏斗的孔 50，以接收在压力下加入的种子床。

种子床 10 到反应器 75 的传送速率，可根据所需反应器装料时间来进行选择。输送用的惰性气体体积流量可调整到保持在适当的气体 / 固体比。优选的气体 / 固体质量比，对于稀相来说是在 1-10 范围内，对于密相来说是 > 25 。惰性气体速度应达到能够载带种子床的速度，对于稀气相应标称在 20-40 米/秒 (m/s) 的范围，并且更典型地是在 25-30 m/s 的范围。

下一个聚合反应的进料系统，例如单体（或共聚单体）和氢，是在引入种子床之后才向反应器中引入。本领域普通技术人员可根据待被引入到反应器中的第二催化剂体系来选择单体、共聚单体和氢的浓度。在达到反应器中所需要的工艺条件之后，使种子床流态化，引入第二催化剂以启动第二聚合反应。

可以想象的是本发明还可以利用一个或多个另外的容器，各容器具有基本上不含杂质的种子床，如上所述，以提供到反应器 75 中进行如

前所述的不相容催化剂之间的转换。

本发明一个重要的方面是在气相聚合系统中，提供一种催化剂到第二种催化剂的最快转换，同时使利用第二催化剂制备的不合格产物的量最少。优选地，反应器停车时间，即取出第一催化剂到引入第二催化剂之间的时间，少于48小时，更优选地，少于24小时。

实施例

下面是一个在气相反应器中利用本发明的方法，由齐格勒-纳塔催化剂向金属茂催化剂转换的合适的实施例。提供这个实施例旨在更好地理解本发明。但是，可以理解的是本发明并不限于此。

- 1、收集足够体积的种子床，吹扫种子床以得到基本上不含杂质的种子床，并且在储存容器中在惰性气体覆盖下储存该种子床。
- 2、停止向反应器提供齐格勒-纳塔催化剂进料。
- 3、向反应器注入一氧化碳（一种反应扼杀剂）。
- 4、确认反应已经停止，例如通过检测反应器中温度的变化来确认。
- 5、向反应器中引入氮气以排出烃。
- 6、向反应器和循环系统中注入二氧化碳扼杀剂。
- 7、通过常规反应器卸料系统清空由第一催化剂制备的反应器床内容物。
- 8、爆炸下限（LEL）下降到低于10%以后，（采用氮气）进行压力吹扫反应器中的烃。
- 9、经氧分析器确认种子床气氛中不含氧。
- 10、向漏斗头打开反应器阀。
- 11、在反应器达到0%LEL之后启动种子床的进料。
- 12、启动从种子床的预吹扫储存处到反应器的种子床的压力输送（在反应器达到0%LEL之后）。继续输送直到工艺量的树脂已经被输送到反应器中。
- 13、停止输送操作，重新使反应器系统与种子床输送系统隔离。
- 14、用氮气给反应器加压以检查密闭性。
- 15、用湿度分析器确认反应器中没有湿气。

- 16、加热反应器达到第二催化剂设定点 (set point)。
- 17、重新建立反应器进料流的目标浓度。
- 18、开始向反应器装入第二催化剂。

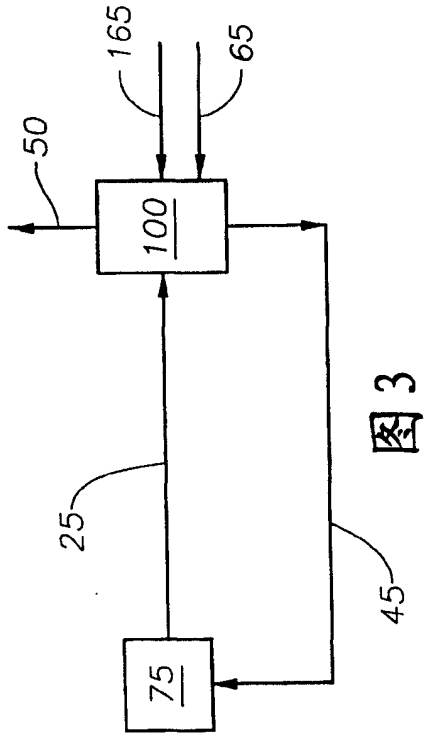


图 3

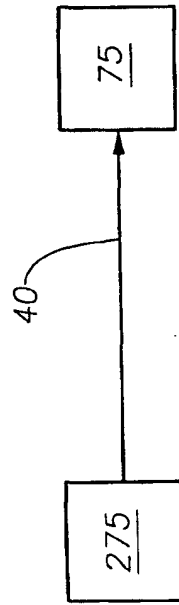


图 5

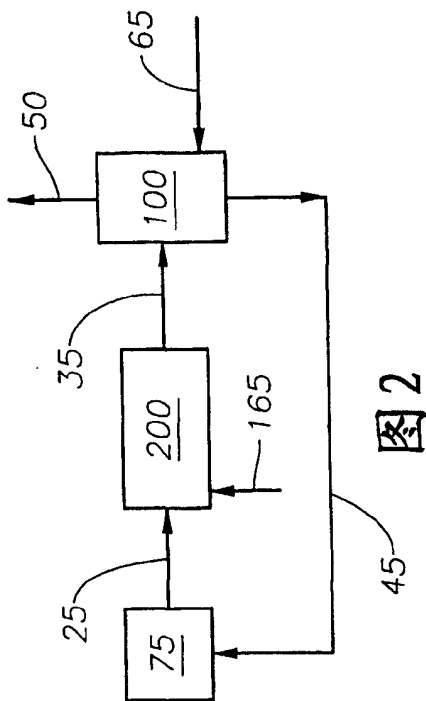


图 2

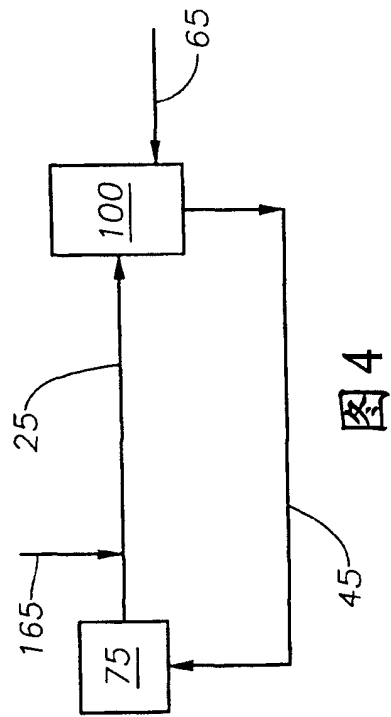


图 4

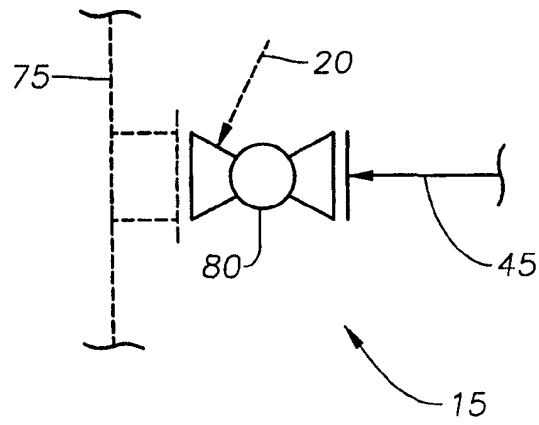


图6

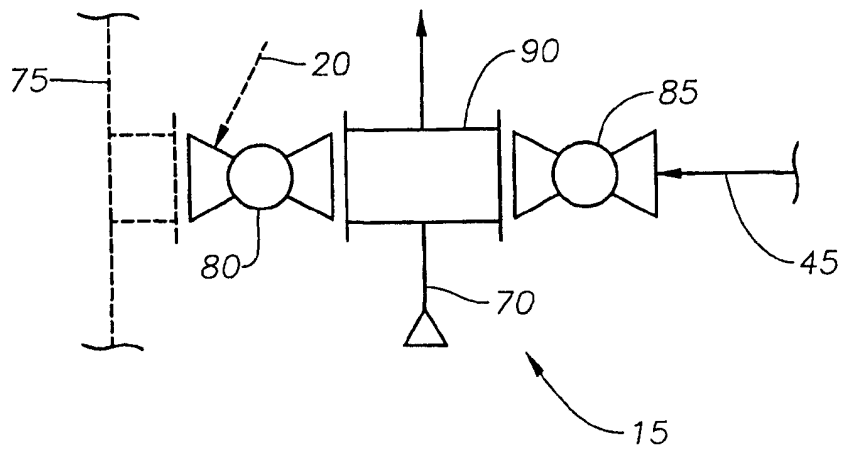


图7