[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C08F 10/00
C08F 2/34

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97118286.8

[43]公开日 1998 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 1176257A

[22]申请日 97.9.11

[30]优先权

[32]96.9.12 [33]JP[31]241689/96

[32]97.6.26 [33]JP[31]170670/97

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 大谷悟 土居贤治

荒濑智洋 山本良一

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

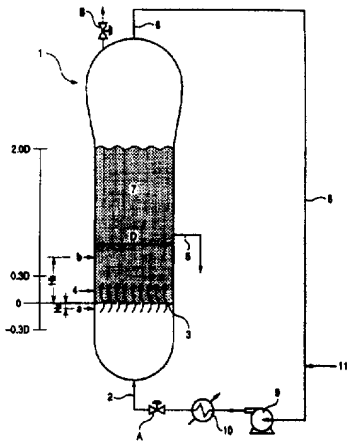
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 烯烃气相聚合的终止方法、引发方法和聚合设备

[57]摘要

终止烯烃气相聚合的方法，是在向流化床反应器中加入气态烯烃，使含有催化剂的固体颗粒保持流化状态的同时聚合气态烯烃制得聚烯烃后实施的。它包括通过至少两个失活剂加料口向流化床反应器中加入失活剂以终止气相聚合。流化床的高度通常至少为 3m。失活剂最好通过位于高度 Ha＝−0.3D～0.3D 和 Hb＝−0.3D～2.0D（其中 D 表示流化床反应器的内径（cm））的失活剂加料口加入。终止聚合后，可直接重新进行气相聚合。并提供适于上述方法的设备。



权 利 要 求 书

1. 一种终止烯烃气相聚合的方法，所述方法是在向流化床反应器中加入气态烯烃，使含有催化剂的固体颗粒保持流化状态的同时聚合气态烯烃以制得聚烯烃以后实施的，其特征在于所述方法包括通过流化床反应器的至少两个失活剂加料口向流化床反应器中加入失活剂以终止气相聚合。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于流化床反应器中具有高度至少为 3m 的流化床。

3.如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于失活剂是通过下列失活剂加料口加入具有气体分布板的流化床反应器中的:

(a)至少一个距气体分布板的高度为 Ha(cm)的失活剂加料口，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha=-0.3D\sim0.3D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，以及

(b)至少一个距气体分布板的高度为 Hb(cm)的失活剂加料口，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb=0.3D\sim2.0D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)。

4.如权利要求 1-3 中任何一项所述的方法，其特征在于失活剂是至少一种选自一氧化碳、二氧化碳、氧气、水、具有 1-6 个碳原子的醇类、具有 1-6 个碳原子的酮类和具有 1-6 个碳原子的醛类的化合物，并且在气相聚合条件下失活剂是气态。

5.如权利要求 1-4 中任何一项所述的方法，其特征在于失活剂是与惰性气体和/或烯烃气体一起加入流化床反应器中的。

6.引发烯烃气相聚合的方法，它包括用如权利要求 1-5 中任何一项所述的方法终止气相聚合后，将烯烃加入流化床反应器中，在留于流化床反应器中的固体颗粒的存在下进行烯烃的气相聚合。

7.用如权利要求 6 所述方法引发的气相聚合制得的聚烯烃。

8. 一种用于烯烃气相聚合的设备，它包括一个流化床反应器，在该反应器底部具有烯烃进料口，在该反应器的侧面具有催化剂加料口和聚烯烃出料口，所述反应器还至少具有两个失活剂加料口。

9.如权利要求 8 所述的设备，其特征在于所述反应器内具有气体分布板，并且所述至少两个失活剂加料口包括:

(a)至少一个位于距气体分布板的高度为 Ha(cm)的失活剂加料口，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha=-0.3D\sim0.3D,$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，以及

(b)至少一个位于距气体分布板的高度为 Hb(cm)的失活剂加料口，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb=0.3D\sim2.0D,$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)。

说　明　书

烯烃气相聚合的终止方法、引发方法和聚合设备

本发明涉及终止烯烃气相聚合的方法、引发烯烃气相聚合的方法和用于气相聚合的设备。

由聚烯烃，包括线型低密度聚乙烯(LLDPE)，形成的薄膜具有许多优点，例如具有优良的热密封性能、它具有挠性和韧性、具有优良的耐水、耐湿和化学品耐受性，并且其制造成本低廉。因此，这种薄膜已被广泛使用。

在普通实践中通常用液相聚合方法，如溶液聚合或悬浮聚合方法制造上述聚烯烃。例如，LLDPE 一般是通过液相聚合方法用钛系催化剂(Ziegler 催化剂)使乙烯与至少具有 4 个碳原子的α-烯烃共聚而制得的。另外，近年来开发了一种茂金属催化剂，它包括一种含有元素周期表 IVB 族金属(如锆)的化合物作催化剂组分，并且该化合物中的配位体是具有环戊二烯基骨架的基团，它是一种能以高催化活性聚合(共聚)烯烃的催化剂。

当使用气相聚合方法制备聚烯烃时，可制得颗粒状聚烯烃。因此，该方法无需包括例如，使颗粒从聚合物溶液中沉淀的步骤和分离颗粒的步骤，从而可简化制造工艺。在实施烯烃的气相聚合方法时，将气态的烯烃加至反应器的下部这样使含有催化剂的固体颗粒和生成的聚烯烃流态化，从而形成流化床。

在这种气相聚合中，制造聚烯烃后，不仅通过停止加入催化剂和要聚合的单体，而且还通过降低反应器内部的压力以从反应体系中排空内部气体来终止聚合，有时还使用惰性气体来代替单体气体或通过单体供料管道加入失活剂来终止聚合。

但是，在具有高活性和长寿命的催化剂(如上述茂金属催化剂)的催化体系中，即使在降低反应器内部压力后催化剂的催化活性仍能保持一段时间。因此，所面临的问题是即使降低压力以后，烯烃的聚合反应仍在进行，这种聚合反应产生的热量使留在反应器中的聚烯烃融化，导致其结块。聚烯烃产生结块不仅使流动性变差，导致不能使用这种聚烯烃作为晶种粉末，而且还必须从反应器中取出结块的聚烯烃，从而造成经济损失。

为了在上述高活性和长寿命的催化剂体系中快速终止烯烃聚合反应，向反应器中加入失活剂来终止烯烃的聚合。在这种情况下，失活剂的渗透作用是决定速率的因素。因此，在进行终止聚合的操作以前，进行终止聚合的预备步骤，例如从流化床反应器中取出聚烯烃，以降低反应器中的固体颗粒量，或者使烯

烃的聚合在聚合活性被降低了的条件下进行。

但是，用上述终止聚合的预备步骤制得的聚烯烃(下面称为“终止过程中制得的产物”)的实用价值(practical value)是很低的。因此，需要快速终止烯烃的聚合而不产生终止过程中制得的产物。

另外，当使用大量高浓度失活剂终止烯烃的聚合时，必须增加除去失活剂的处理，以便在随后的聚合反应中使用留在反应器中的聚烯烃作为晶种粉末。

因此，非常需要开发一种终止烯烃气相聚合的方法、一种引发烯烃气相聚合的方法和一种适用于上述方法的设备。所述方法最好在高活性和长寿命的催化剂存在下进行的烯烃的气相聚合中，即使使用少量失活剂也能快速终止烯烃的聚合而不产生终止过程中制得的产物，并且烯烃聚合终止后留在流化床反应器中的晶种粉末能用于随后的气相聚合。

本发明的目的是提供一种终止烯烃气相聚合的方法，这种方法能使终止过程中制得的产物减至最小，并且即使使用少量的失活剂也能快速终止烯烃的聚合。本发明的另一个目的是提供一种引发烯烃气相聚合的方法，在这种方法中，使用上述终止方法终止烯烃聚合后获得的固体颗粒被作为引发聚合的晶种粉末。本发明的再一个目的是提供一种适合于实施上述方法用于烯烃气相聚合的设备。

本发明的一个方面是提供一种终止烯烃气相聚合的方法，所述方法是在向流化床反应器中加入气态烯烃，使含有催化剂的固体颗粒保持流化状态的同时聚合气态烯烃以制得聚烯烃以后实施的，所述方法包括通过流化床反应器的至少两个失活剂加料口向流化床反应器中加入失活剂以终止气相聚合。在流化床反应器中形成的流化床的高度一般至少为 3m 。

在通过所述流化床反应器的至少两个失活剂加料口将失活剂加入具有气体分布板(gas distributor plate)的流化床反应器中时，最好通过下列加料口将失活剂加入流化床反应器:

(a)至少一个距气体分布板的高度为 Ha(cm)的失活剂加料口，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha=-0.3D\sim0.3D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，以及

(b)至少一个距气体分布板的高度为 Hb(cm)的失活剂加料口，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb= 0.3D\sim2.0D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)。

用于本发明的失活剂较好为至少一种选自一氧化碳、二氧化碳、氧气、水、

具有 1-6 个碳原子的醇类、具有 1-6 个碳原子的酮类和具有 1-6 个碳原子的醛类化合物并且最好在气相聚合条件下是气态的。

可将上述失活剂与惰性气体和/或烯烃气体一起加入流化床反应器中。

本发明的另一个方面是提供一种引发烯烃气相聚合的方法，它包括用上述方法终止气相聚合后，将烯烃加入流化床反应器中并在留于流化床反应器中的固体颗粒的存在下进行烯烃的气相聚合。通过用上述方法引发气相聚合并进行这种气相聚合可获得要求的聚烯烃。

本发明的再一方面是提供一种用于烯烃气相聚合的设备，它包括一个流化床反应器，在该反应器底部具有烯烃进料口，在该反应器的侧面具有催化剂加料口和聚烯烃出料口，所述反应器还至少具有两个失活剂加料口。

较好的是，所述至少两个失活剂加料口包括:

(a)至少一个距气体分布板的高度为 Ha(cm)的失活剂加料口，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha=-0.3D\sim0.3D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，以及

(b)至少一个距气体分布板的高度为 Hb(cm)的失活剂加料口，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb= 0.3D\sim2.0D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)。

图 1 是用于本发明的流化床反应器的一个实施方案的纵向截面示意图;

图 2 图示测量流化床高度的差压表组的位置;

图 3 是用于本发明的流化床反应器失活剂加料口部分的一个实施方案的平面示意图。

下面将详细描述本发明终止烯烃气相聚合的方法、引发烯烃气相聚合的方法以及用于气相聚合的设备。

在本文中术语“聚合”不仅指均相聚合，还可指均相聚合和共聚。另外，本文中术语“聚合物”不仅指均聚物，还指均聚物和共聚物。

在本发明中，将气态烯烃加入流化床反应器中，在将含有催化剂的固态颗粒保持在流化状态的同时聚合该气态烯烃制得聚烯烃以后，通过流化床反应器的至少两个失活剂加料口将失活剂加入流化床反应器中以终止烯烃的气相聚合。

首先将参照图 1 简要描述普通的烯烃气相聚合。

催化剂是通过加料口 4 加入流化床反应器 1 的。用鼓风机 9 通过置于流化床反应器 1 底部的流化气体进料口 2 并通过气体分布板 3(如多孔板)将烯烃连

续地鼓入流化床反应器 1，从而使含有催化剂的固体颗粒保持在流化状态，形成流化床(反应体系)7。

在本发明中，以上面方式形成的流化床的高度最好至少为 3m。例如参见图 2，流化床的高度(即流化床底部(气体分布板 3)至流化床粉末面的距离 H_{TOP})可由下式决定:

$$H_{TOP}(cm) = \frac{\Delta P_1(h_2-h_1)}{\Delta P_1-\Delta P_2} + h_1(cm) \qquad .....(i)$$

其中，$h_2-h_1>0$，

$\Delta P_1(g/cm^2)$:流化床内距流化床底部具有一定高度(h_1 cm)处和反应器内高于流化床顶部的非流化空间区之间的压差，

$\Delta P_2(g/cm^2)$:流化床内距流化床底部具有一定高度(h_2 cm)处和反应器内高于流化床顶部的非流化空间区之间的压差。

上述压差可使用通常用于测量压差的仪器测定。例如，可使用薄膜片型差压传感器 21 和 22 测定上述压差。流化床中下面测量位置的高度值 h_1 越小(即接近流化床的底部)越好，流化床中上面的测量位置的高度 h_2 最好设置在流化床高度值 H 的至少 1/2 处。

在本发明中，可使用常用于烯烃聚合的各种催化剂，例如 Ziegler 型钛催化剂和 Phillips 型氧化铬催化剂。这些催化剂中，最好使用的是高活性的茂金属催化剂。这种催化剂和原料烯烃的详细情况将在后面描述。

从进料口 2 鼓入流化床反应器的流化气体可以是含有惰性气体(如氮气)的烯烃。鼓入流化床反应器的流化气体的线速度一般约为 0.4-1.5 米/秒，最好约为 0.6-1.2 米/秒。

可通过气相聚合设备的任意位置补充聚合反应所消耗的烯烃。例如，通常可通过管道 11 补充气态的烯烃。

如有必要，可在分子量改性剂(如氢气)的存在下进行上述烯烃的聚合。可通过任意的位置(例如气相聚合设备的管道 11)供给分子量改性剂。

从聚烯烃出料口 5(出料口)连续或间歇从流化床反应器中排出流化床 7 中形成的聚烯烃颗粒。

另一方面，从位于流化床反应器 1 上部的排气口 6 由流化床反应器 1 排出的气体中含有未反应的烯烃和惰性气体，用鼓风机 9 通过循环管道 8 将该气体循环至流化床反应器 1。在将排出的气体加入流化床反应器 1 以前，最好用热交换器 10 撤走排出气体的聚合热。如此回收得到的聚合热可用于加热由管道 11 供给的进入循环管 8 的新鲜烯烃。尽管图 1 表示的布置方案是热交换器 10 位于鼓风机 9 的下游，但是可将热交换器 10 置于鼓风机 9 的上游。

在本发明中，上述聚烯烃制成后，通过向分别位于催化剂加料口 4 和流化气体进料口 2 的流化床反应器 1 的至少两个失活剂加料口(加料喷嘴)，向流化床反应器 1 中加入失活剂来终止烯烃的聚合。

下面将参照图 1 更详细地描述本发明的这一特征。烯烃的聚合一般可通过停止供给催化剂和烯烃、关闭鼓风机 9、打开放空阀门 B 以从反应体系中清除内部气体(降低流化床反应器的内压)、关闭阀门 A 并加入失活剂进行终止。

如上所述，在本发明中，通过至少两个失活剂加料口将失活剂加入流化床反应器 1。具体地说，最好通过至少两个失活剂加料口将失活剂加入具有气体分布板 3 的流化床反应器 1，所述失活剂加料口包括:

(a)一个位于距气体分布板 3 的高度为 Ha(cm)的失活剂加料口，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha=-0.3D\sim0.3D，\text{尤其是}$$

$$Ha=-0.25D\sim0.25D，$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，和/或者

(b)一个位于距气体分布板 3 的高度为 Hb(cm)的失活剂加料口，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb=0.3D\sim2.0D，\text{尤其是}$$

$$Hb=0.5D\sim1.0D，$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)。

举例，较好的是，一般有 2~20，更好有 3~15，最好有 4~6 个失活剂加料口(a)位于距气体分布板 3 的高度为 Ha(cm)处，其中高度 Ha 为-0.3D~0.3D，D 表示流化床反应器的内径(cm)。例如，这些失活剂加料口(a)最好处于刚高于和/或刚低于气体分布板 3 的±30cm 之内的位置。

另外较好的是，一般有 2~20，较好有 3~15，最好有 4~6 个失活剂加料口(b)位于距气体分布板 3 的高度为 Hb(cm)处，其中高度 Hb 为 0.3D~2.0D，D 表示流化床反应器的内径(cm)。

在本发明中，可通过位于上述 Ha 和 Hb 高度范围内的任何一个高度处的至少两个失活剂加料口将失活剂加入流化床反应器 1。也可通过分别位于上述 Ha 和 Hb 高度处的至少两个失活剂加入口加入失活剂。两者之中，通过分别位于 Ha 和 Hb 高度处的失活剂加料口(即通过至少一个失活剂加料口(a)和至少一个失活剂加料口(b))加入失活剂为佳。

当有多个失活剂加料口位于上述 Ha 和 Hb 高度范围内时，该多个失活剂加料口(a)或(b)可在上述 Ha 和 Hb 高度范围内相互间处于不同的 Ha 或 Hb 高度，或者处于同一 Ha 或 Hb 高度。当多个失活剂加料口位于高度范围内同一

Ha 或 Hb 高度时，这些失活剂加料口在同一圆周线上最好相互等间隔分布。

当多个失活剂加料口(a)和(b)位于 Ha 和 Hb 高度的同一圆周线上时，失活剂最好通过从流化床反应器顶部看(如图 3 所示)以相互等间隔交替分布的失活剂加料口(a)和(b)加入。图 3(平面图)表示四个失活剂加料口 a_1-a_4(第一组)和四个失活剂加料口 b_1-b_4(第二组)分别在 Ha 和 Hb 高度的同一圆周线上的分布。

在本发明中，除了上述失活剂加料口以外，还可通过催化剂加料口 4 和流化气体进料口 2 将失活剂加入流化床反应器 1 中。

可使用已知作为烯烃聚合失活剂的各种化合物作为本发明失活剂，只要这些化合物能使存在于流化床反应器中的活性点快速失活从而抑制烯烃的聚合，并只要它们是挥发性化合物能在气相聚合条件下变成气体即可。例如，可使用至少一种选自一氧化碳、二氧化碳、氧气、水、具有 1-6 个碳原子的醇类、具有 1-6 个碳原子的酮类和具有 1-6 个碳原子的醛类。其中具有 1-2 个碳原子的醇或醛、具有 2-3 个碳原子的酮、一氧化碳和二氧化碳是较好的。

一般可按照 0.3-1000 mol/m^3·hr，较好为 0.5-100 mol/m^3·hr 或约 1mol/kg 存在于流化床反应器中的聚合物的量加入失活剂，这随存在于流化床反应器中催化剂的类型和量的不同而不同。

可直接以气体形式将上述失活剂加入流化床反应器中，或者在将其加入流化床反应器中以前用惰性气体或烯烃气体稀释之。

可使用任何惰性气体，只要该气体无聚合活性即可。本发明使用的惰性是，例如氮、氦、氖、氩、甲烷、乙烷、丙烷、异丙烷、丁烷或异丁烷。

就失活剂的供给而言，将由流化床反应器排出并含有失活剂的单体气体加至，例如鼓风机，并由此将失活剂循环至流化床反应器能更有效地使聚合催化剂失活。

如上所述，在本发明中，失活剂是从流化床反应器上的多处被加入的，因此，即使使用少量低浓度的失活剂，所述失活剂也能快速渗入存在于流化床反应器中的催化剂的活性点中，从而能快速并容易地终止烯烃的聚合。因此，可终止烯烃的聚合反应而在流化床反应器中不发生任何结块。所以，即使使用高活性和长寿命的聚合催化剂，也可以立即进行终止聚合的操作，无需任何终止烯烃聚合的预备步骤，结果可使终止过程中制得的产物量降至最少。另外，当以上述方式进行终止聚合的操作时，流化的固体颗粒留在流化床反应器中，这些颗粒可被直接用作引发烯烃聚合的晶种粉末。当这些流化的固体颗粒被用作晶种粉末时，可对其进行处理以除去失活剂。但是，这不是必不可少的，不除去失活剂也可引发随后的烯烃聚合。

在本发明中，在上述终止聚合以后，通过向留有固体颗粒的流化床反应器

中加入烯烃可重新进行烯烃的气相聚合，使得烯烃的聚合能使用固体颗粒作为晶种粉末。固体颗粒适用于作为晶种粉末以引发烯烃的聚合，因为如上所述这些固体颗粒不相互结块，保持高得惊人的流动性。尽管在本发明中可使用上述聚合终止后内部保持原封不动的流化床反应器重新进行烯烃的聚合，但是最好在引发烯烃聚合前用惰性气体(如氮气)吹扫流化床反应器内部。

如此引发的烯烃的气相聚合是以上述方式进行的。具体地说，适用于本发明的烯烃的例子包括具有 2-18 个碳原子的α-烯烃，如乙烯、丙烯、 1-丁烯、1-戊烯、 1-己烯、 4-甲基-1-戊烯、 1-辛烯和 1-癸烯，还包括聚 2-18 个碳原子的环烯烃。可对这些烯烃进行均聚或共聚。

如有必要，上述烯烃可与另一种可共聚的单体进行共聚，所述可共聚的单体有，例如选自乙烯基单体，如苯乙烯、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、四氟乙烯、乙烯基醚或丙烯腈；共轭二烯如丁二烯或异戊二烯；非共轭多烯，如 1,4-己二烯、二环戊二烯或 5-乙烯基-2-降冰片烯；炔类化合物，如乙炔或丙炔；以及醛，如甲醛。

尽管聚合条件可根据所使用的烯烃类型、共聚比例和流化气体的线速度而定，但是聚合压力通常为常压至 100kg/cm^2，较好为常压至 50kg/cm^2，聚合温度通常为 50-120 ℃，较好为 60-100 ℃。烯烃的聚合可至少分两步进行，这些步骤的反应条件相互不同。

可通过改变聚合条件(如聚合温度)和控制氢气(作为分子量改性剂)的加入量来调整制得的聚烯烃的分子量。

在本发明中，最好使用例如茂金属催化剂，该催化剂包括:

[A] 周期表 IVB 族过渡金属的茂金属化合物，以及

[B] 至少一种化合物选自:

(B-1)有机铝氧化合物。

(B-2)有机铝化合物，和

(B-3)与茂金属化合物[A]反应生成离子对的化合物。

上述茂金属化合物[A]具体可用下式表示:

$$ML_X \qquad (i)$$

其中 M 表示过渡金属，它选自 Zr、 Ti、 Hf、 V、 Nb、 Ta 和 Cr； L 表示配位体，它与过渡金属形成配价，条件是至少一个 L 是具有环戊二烯基骨架的配位体，并且不具有环戊二烯基骨架的各个配位体 L 是氢原子、卤原子、具有 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、三烷基甲硅烷基或式 SO_3R 基团(R 是具有 1-8 个碳原子的烃基，它可具有一个取代基，如卤基)； X 是过渡金属的化合价。

上述具有环戊二烯基骨架的配位体是，例如环戊二烯基，烷基取代的环戊二烯基，如甲基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、丙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、丁基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基或己基环戊二烯基、茚基、 4,5,6,7-四氢茚基或芴基。这些基团可被一个卤原子、三烷基甲硅烷基等所取代。

在上述基团中，最好是烷基取代的环戊二烯基。

不具有环戊二烯骨架的配位体的例子包括卤素如氟、氯、溴和碘；具有1-12个碳原子的烃基，包括烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基，环烷基如环戊基和环己基，芳基如苯基和甲苯基，以及芳烷基如苄基和neophyl；烷氧基如甲氧基、乙氧基和丁氧基；芳氧基如苯氧基；以及SO_3R基团如对甲苯磺酸酯基、甲磺酸酯基和三氟甲磺酸酯基。

当上述通式(i)化合物含有至少两个具有环戊二烯基骨架的基团时，两个具有环戊二烯骨架的基团可通过一个亚烷基基团相互连接在一起，所述亚烷基基团有，例如亚乙基或亚丙基，取代的亚烷基如异亚丙基或二苯基亚甲基，亚甲硅烷基或取代的亚甲硅烷基如二甲基亚甲硅烷基、二苯基亚甲硅烷基或甲基苯基亚甲硅烷基。可组合使用至少两种茂金属化合物[A]。

上述有机铝氧化合物(B-1)可以是常规的可溶于苯的铝氧烷，可以是日本公开专利No.2(1990)-27687披露的不溶于苯的有机铝氧化合物。

上述有机铝化合物(B-2)可用例如下列通式表示：

$$R^1_nAlX_{3-n} \qquad (i)$$

其中R^1表示具有1-12个碳原子的烃基， X表示卤原子或氢原子， n为1-3。

在上述通式(i)中， R^1表示具有1-12个碳原子的烃基，如烷基、环烷基或芳基。合适的烃基的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

另外，有机铝化合物(B-2)可用下列通式表示：

$$R^1_nAlY_{3-n} \qquad (ii)$$

其中R^1如上面通式(i)中所定义， Y表示式$-OR^2$、$-OSiR^3_3$、$-OAlR^4_2$、$-NR^5_2$、$-SiR^6_3$或$-N(R^7)AlR^8_2$。 n为1-2。 R^2、 R^3、 R^4和R^8各自表示，例如甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基或苯基。 R^5表示，例如氢原子、甲基、乙基、异丙基、苯基或三甲基甲硅烷基。 R^6和R^7各自表示，例如甲基或乙基。

上述与茂金属化合物[A]反应生成离子对的化合物(B-3)为，例如选自路易斯酸、离子化合物和碳硼烷化合物(参见，例如日本公开专利1(1989)-501950、

1(1989)-502036 、 3(1991)-179005 、 3(1991)-179006 、 3(1991)-207703 和 3(1991)-207704 以及 EP-A-0468651)。

适用的路易斯酸的例子包括三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、$MgCl_2$、Al_2O_3和SiO_2-Al_2O_3。

适用的离子化合物的例子包括四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓、四(五氟苯基)硼酸三正丁基铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵以及四(五氟苯基)硼酸二茂铁(ferrocenium)。

适用的碳硼烷的例子包括十二硼烷、 1-碳十一硼烷(carbaundecaborane)、1-碳十二硼酸二正丁基铵、 7,8-二碳十一硼酸三正丁基铵和十三氢-7-碳十一硼酸三正丁基铵。

在本发明中，至少一个选自上述化合物(B-1)、(B-2)和(B-3)的化合物可被用作助催化剂组分[B]。也可适当地组合使用这些化合物。较好的是至少一种化合物(B-2)或(B-3)被作为助催化剂组分[B]。

使用前通常使上述茂金属化合物[A]和/或助催化剂组分[B]与颗粒载体化合物接触，以形成固体催化剂。

适用的载体化合物一般是晶粒状或细粒状固体，粒径为 10-300 微米，较好为 20-200 微米。这些载体化合物的比表面积一般为 50-100 m^2/g，其孔容最好为 0.3-2.5 cm^3/g。

较好使用多孔无机氧化物作为载体化合物。适用的载体化合物包括 SiO_2、Al_2O_3、 MgO 、 ZrO_2、 TiO_2、 B_2O_3、 CaO 、 ZnO 、 BaO 和 ThO_2。也可以使用它们的混合物，如 SiO_2/MgO 、 SiO_2/Al_2O_3、 SiO_2/TiO_2、 SiO_2/V_2O_5、SiO_2/Cr_2O_3、 SiO_2/TiO_2/MgO 。其中，含有 SiO_2和/或 Al_2O_3作为主要成分的载体化合物是较好的。

上述无机氧化物中可含有少量碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐或氧化物组分，如 Na_2CO_3、 K_2CO_3、 $CaCO_3$、 $MgCO_3$、 Na_2So_4、 $Al_2(SO_4)_3$、 $BaSO_4$、 KNO_3、$Mg(NO_3)_2$、 $Al(NO_3)_3$、 Na_2O 、 K_2O 或 Li_2O 。

有机化合物也可用作载体，例如，可使用以具有 2-14 个碳原子的α-烯烃(如乙烯、丙烯、 1-丁烯或 4-甲基-1-戊烯)作为主要成分的单体制得的聚合物或共聚物，或者使用以乙烯基环己烷或苯乙烯作为主要成分的单体制得的均聚物或共聚物。

茂金属化合物[a]和助催化剂组分[B]与载体的上述接触最好在-50 ℃~150 ℃，尤其在-20 ℃~120 ℃中接触 1 分钟至 50 小时，尤其接触 10 分钟至 25 小时。这种接触也可在惰性烃溶剂中进行。

如此制得的固体催化剂中茂金属化合物[A]的负载量较好为 5×10^{-6}-5×10^{-4} 克-原子，最好为 10^{-5}-2×10^{-4} 克-原子(以每克载体中的过渡金属原子计)，组分[B]的负载量较好为 10^{-3}-5×10^{-2} 克-原子，最好为 2×10^{-3}-2×10^{-2} 克-原子(以每克载体中的铝原子或硼原子计)。

在本发明中，尽管可将这种固体催化剂用于烯烃的聚合，但是在这种固体催化剂上还可进行烯烃的预聚，从而在用于烯烃的主要聚合前形成预聚催化剂。

在本发明中，固体催化剂或预聚催化剂的用量，以每升聚合物体积中茂金属化合物[A]的过渡金属原子计，较好为 0.00001-1.0mmol/hr，最好为 0.0001-0.1mmol/hr。

当使用预聚催化剂时，可在主要聚合中任选地加入组分[B]. 组分[B]的加入量可根据需要，以组分[B]的铝或硼与反应体系的过渡金属的原子之比(Al 或 B/过渡金属之比)计，为 5-300，较好为 10-200，最好为 15-150。

可任意地使用分批、连续和半连续的方法进行上述烯烃的气相聚合。

通过上述本发明气相聚合可获得颗粒状聚烯烃。聚烯烃的平均粒径较好约为 250-3000 微米，最好约为 400-1500 微米。

本发明烯烃气相聚合的设备包括流化床反应器，该反应器具有位于反应器底部的烯烃进料口、位于反应器侧面的催化剂加料口和和聚烯烃出料口，该反应器还具有至少两个失活剂加料口。本发明气相聚合设备的反应器的高度最好能形成高度至少为 3m 的流化床。该设备的一个具体实例将参照图 1 描述如下。

说明的是，本发明气相聚合设备的具体实例包括流化床反应器 1，它具有位于反应器底部的流化气体进料口 2、位于反应器 1 下部的气体分布板 3、位于气体分布板 3 上面的催化剂加料口 4 和聚烯烃出料口 5、以及位于反应器顶部的排气口 6。另外，在该反应器的侧面具有至少两个失活剂加料口，它们位于:

(a)距气体分布板 3 的高度 Ha(cm)处，所述高度 Ha 满足关系式:

$$Ha = -0.3D \sim 0.3D$$，尤其是

$$Ha = -0.25D \sim 0.25D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm)，例如，位于距气体分布板 3 的±30cm 之内的高度，即刚高于和/或刚低于气体分布板 3(失活剂加料口(a))；和/或

(b)距气体分布板 3 的高度 Hb(cm)处，所述高度 Hb 满足关系式:

$$Hb = 0.3D \sim 2.0D$$，尤其是

$$Hb = 0.5D \sim 1.0D$$

其中 D 表示流化床反应器的内径(cm) (失活剂加料口(b))。

上述多个失活剂加料口最好同时位于高度 Ha 和 Hb 处。较好的是，流化床反应器具有至少一个失活剂加料口(a)和/或至少一个失活剂加料口(b)位于至少一个高度 Ha 和/或 Hb 位置，较好位于 2-20 个高度 Ha 和/或 Hb 位置，更好位于 3-15 个高度 Ha 和/或 Hb 位置，优选位于 4-6 个高度 Ha 和/或 Hb 位置。

当有多个失活剂加料口(失活剂加料口(a)或失活剂加料口(b))分别位于上述高度 Ha 或 Hb 时，多个失活剂加料口(a)或(b)可位于上述高度范围内相互间具有不同的高度 Ha 或 Hb 的位置，或者位于具有相同的高度 Ha 或 Hb 的位置。

当多个失活剂加料口(a)或(b)位于相同的高度 Ha 或 Hb 上时，多个失活剂加料口(a)或(b)最好在流化床反应器的同一圆周线上相互等间隔分布，另外如图 3 所述，当从流化床反应器的顶部观看，失活剂加料口(a)和失活剂加料口(b)最好相互等间隔交替分布。图 3(平面图)表示四个失活剂加料口 a_1-a_4(第一组)和四个失活剂加料口 b_1-b_4(第二组)分别在高度Ha和Hb的同一圆周线上的分布位置。

本发明气相聚合设备适合于实施上述终止烯烃气相聚合方法。使用上述本发明气相聚合设备能用少量失活剂快速终止烯烃的聚合。

即使加入少量失活剂，本发明也能快速终止烯烃的聚合，并在流化床反应器中不发生聚烯烃的结块。本发明无需终止聚合的预备步骤、不考虑使用的聚合条件即可终止烯烃的聚合，结果可将终止过程中制得的产物量减至最少。在本发明中，终止烯烃的聚合以后获得了流化的固体颗粒，这些固体颗粒可作为晶种粉末用于引发烯烃的聚合而无需进行从中除去失活剂的处理。另外，本发明能容易地改变产物的种类。

实施例

参照下列实施例将对本发明进行进一步描述，这些实施例决不限制本发明的范围。

实施例 1

使用如图 1 所示装有内径 D 为 3.5m 的流化床反应器的连续流化床气相聚合设备进行乙烯和 1-己烯的共聚并终止聚合，形成的流化床高度为 10m 。

该气相聚合设备具有位于距气体分布板-20cm(=-0.057D)高度的失活剂加料口 a_1-a_4(第一组)和位于距气体分布板 3.5m(=1.0D)高度的失活剂加料口 b_1-b_4(第二组)。当从流化床反应器顶部观看时，这些失活剂加料口相互等间隔交替分布(参见图 3)。

各个失活剂加料口可独立地关闭和开启。

共　聚

在由二氯二(1,3-正丁基甲基环戊二烯基)锆、甲基铝氧烷和二氧化硅组成的固体催化剂上进行乙烯和 1-己烯的共聚，这样得到预聚催化剂。

该预聚催化剂的堆积比重为 0.4 g/cm^3，特性粘度[η]为 2.1dl/g，1-己烯的含量为 4.8 重量%并且每克固体催化剂组分含有 3 克预聚物和 3.2mg 锆。

在上述预聚催化剂的存在下，在总压力为 20kg/cm^{2}G、聚合温度为 80 ℃、气体的线速度为 70cm/秒的条件下进行乙烯和 1-己烯的共聚，从而以每小时 10 吨的速度连续地制得密度为 0.920g/cm^3、熔体流动速率(MFR：根据 ASTM D1238，在 190 ℃ 2.16kg 负荷下测得)为 2.0g/10 分钟的乙烯/1-己烯共聚物。

聚合的终止

以下列方法终止上述乙烯和 1-己烯的共聚。关闭鼓风机 9。打开放空阀门 B 开始减压，同时关闭阀门 A。通过失活剂加料口 a_1-a_4(第一组)和失活剂加料口 b_1-b_4(第二组)向流化床反应器中加入 985.6 升失活剂气体(含有 4mol/l CO 的氮气)，从而终止聚合反应。

失活剂气体通过失活剂加料口(8 个喷嘴)被均匀地加入流化床反应器中。聚合反应终止后，流化床反应器中无结块的聚合物，流化床反应器处于无需进行额外步骤即可立即重新进行聚合操作的状态。

实施例 2

终止聚合

用相同于实施例 1 所述方法进行烯烃的聚合，并用相同于实施例 1 的方法终止聚合反应，但是失活剂气体仅通过第一组失活剂加料口 a_1-a_4 加入流化床反应器中。

聚合反应终止后，在流化床反应器中发现有少量聚合物结块，但是流化床反应器处于无需进行额外步骤即可立即重新进行聚合操作的状态。

比较例 1

终止聚合

用相同于实施例 1 所述方法进行烯烃的聚合，并用相同于实施例 1 的方法终止聚合反应，但是失活剂气体仅通过第一组失活剂加料口中的一个加料口(喷嘴 a_1)加入流化床反应器中。在流化床反应器中约有一半固体颗粒融化在一起，从而形成结块。因此，必须打开并清理设备以重新进行聚合操作。

说 明 书 附 图

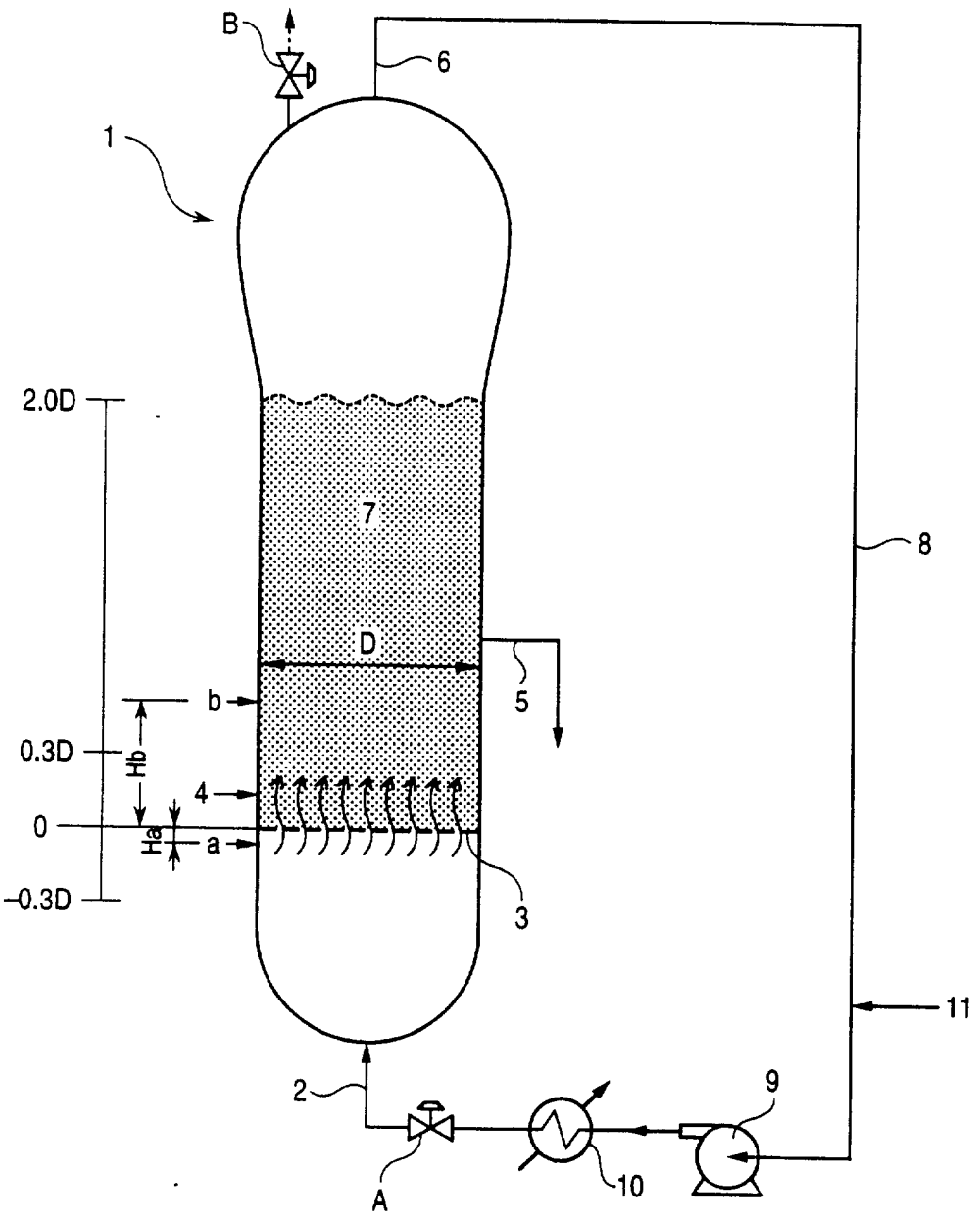


图 1

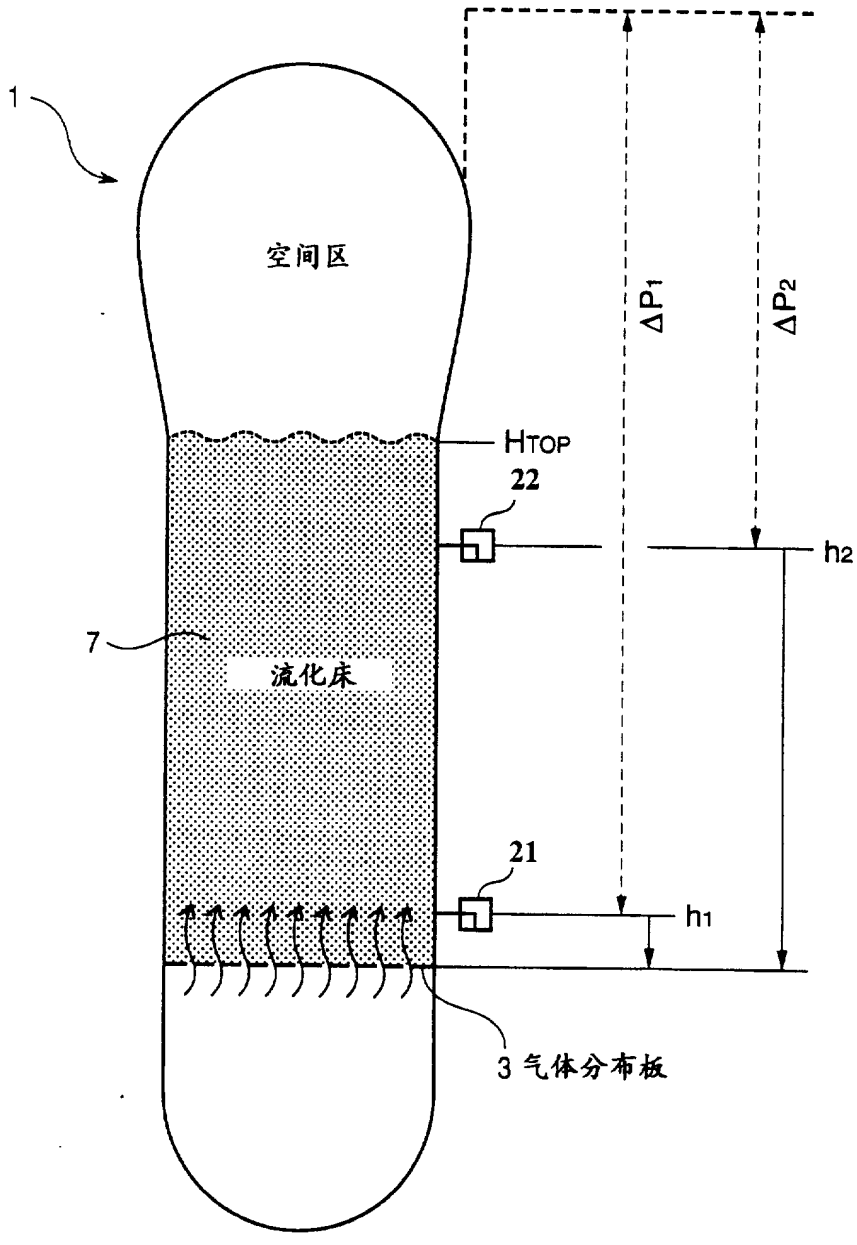


图 2

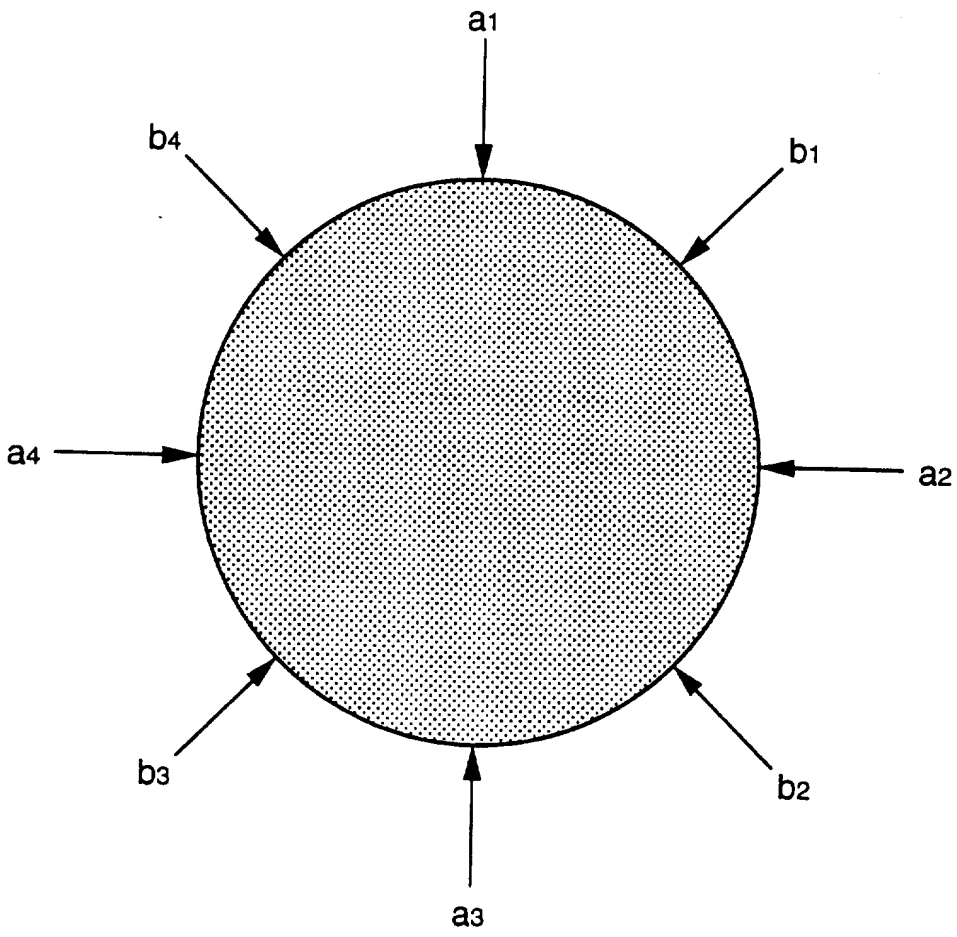


图 3