[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105732.7

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319996C

[22] 申请日 2003.12.8
[21] 申请号 200380105732.7
[30] 优先权
[32] 2002.12.31 [33] US [31] 60/437,696
[32] 2003.11.24 [33] US [31] 10/720,511
[86] 国际申请 PCT/US2003/038876 2003.12.8
[87] 国际公布 WO2004/060922 英 2004.7.22
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.10
[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 B·J·萨瓦特斯克
K·L·缇尔斯顿 T·R·威利尔
[56] 参考文献
US5672666A 1997.9.30
审查员 迟韶华

[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

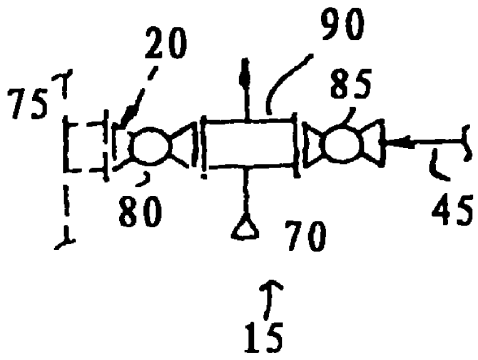
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 6 页

[54] 发明名称

使用基本上无污染物的种子床在不相容的催化剂之间转变的方法

[57] 摘要

本发明是用于在气相反应器中从第一聚合反应转变到与该第一聚合反应不相容的第二聚合反应的方法。 该新型方法包括进行多重聚合反应，从各多重聚合反应获取和储存基本上无污染物的聚合产物以便在第二聚合中用作选择的基本上无污染物的种子床，其中通过汽提或排放反应剂和污染物使来自各多重聚合反应的聚合产物基本上不含污染物，以及通过在惰性气氛下储存保持基本上无污染物。



1、用于在气相反应器中从使用第一催化剂体系生产第一聚合产物的第一聚合反应转变为生产第二聚合产物的第二聚合反应的方法，其中第二聚合反应与第一聚合催化剂体系或第一聚合产物不相容，包括

(a) 在第一聚合反应之后，在气相反应器中使用多重聚合催化剂体系，多重反应器条件和/或多个原料流进行多重聚合反应，以形成多重聚合产物；

(b) 通过从各聚合反应中排出一部分的聚合产物和从各聚合产物中汽提或排放反应剂和污染物来由各聚合反应形成基本上无污染物的种子床；

(c) 钝化在各聚合产物内夹带或含有的催化剂物质，不使聚合产物与过量的钝化剂接触；

(d) 任选地，在钝化步骤之后，从各聚合产物中汽提或排放反应剂和污染物；

(e) 将各基本上无污染物的种子床单独地在储存容器内在干燥惰性气氛下储存，以保持各种子床基本上不含污染物；

(f) 停止各多重聚合反应；

(g) 从气相反应器中排出各多重聚合反应的内容物，同时防止引入额外或显著量的污染物；

(h) 根据聚合产物或聚合催化剂体系选择与该第二聚合反应相容的储存的基本上无污染物的种子床；

(i) 将该选择的基本上无污染物的种子床引入到气相反应器中，同时防止将额外或显著量的污染物引入到种子床和反应器中；

(j) 将第二进料体系引入到气相反应器中；

(k) 将第二催化剂体系引入到气相反应器中；和

(l) 进行第二聚合反应。

2、权利要求1的方法，其中各多重或第一聚合催化剂体系包括齐格勒-纳塔催化剂体系，以及第二聚合催化剂体系包括金属茂催化剂组

分。

3、权利要求 1 的方法，其中排出各多重或该第一聚合体系的内容物的步骤包括通过排料口排出高于 95 体积％的反应器内容物。

4、权利要求 1 的方法，其中停止各多重或第一聚合反应的步骤包括将催化剂杀伤剂加入到该第一聚合反应中。

5、权利要求 1 的方法，其中各基本上无污染物的种子床包括低于 100ppm 的污染物。

6、权利要求 1 的方法，其中反应剂的汽提或排放和催化剂物质的钝化在单独的工艺装置或设备中完成。

7、权利要求 1 的方法，其中反应器在选择的基本上无污染物的种子床的引入过程中保持为基本上封闭的系统。

8、权利要求 1 的方法，其中通过不使反应器对大气开放，该反应器在从各多重或第一聚合反应中排出产物的过程中和在选择的基本上无污染物的种子床的引入过程中保持为基本上封闭的系统。

9、权利要求 1 的方法，其中通过在反应器中提供充分的压力，防止污染物从大气中进入，反应器在从各多重或第一聚合反应中排出产物的过程中和在选择的基本上无污染物的种子床的引入过程中保持为基本上封闭的系统。

10、权利要求 1 的方法，其中通过在反应器中以高于或等于 20 体积％的量使用至少一种冷凝诱导剂，反应器在从各多重或第一聚合反应中排出产物的过程中和在基本上无污染物的种子床的引入过程中保持为基本上封闭的系统。

11、权利要求 1 的方法，其中步骤(a)到(e) 不间断地连续进行，直到储存了足够量的各基本上无污染物的种子床用于第二聚合。

12、权利要求 1 的方法，其中步骤(d)在步骤(c)之后进行，或者步骤(b)和(c)同时进行和不进行步骤(d) 。

13、权利要求 1 的方法，其中第二聚合包括第一聚合催化剂。

14、权利要求 1 的方法，其中第二聚合包括第一聚合产物。

使用基本上无污染物的种子床在不相容的催化剂之间转变的方法

发明领域

本发明一般涉及用于在气相反应器中从第一聚合反应转变到与该第一聚合反应不相容的第二聚合反应的方法。尤其，该方法提供了进行多重聚合，形成多重基本上无污染物的种子床和在惰性气氛下储存该床，保持它们基本上无污染物，然后进行第一聚合反应，在不将污染物引入到反应器的情况下从第一聚合反应中除去基本上所有的内容物，随后在不引入污染物和不吹扫反应器的情况下，将选择的相容性基本上无污染物的种子床和用于第二聚合反应的其它组分添加到反应器中，再进行第二聚合反应。

背景技术

单体，尤其烯烃单体的均聚和共聚的气相方法在本领域中是众所周知的。此类方法可以例如通过将一种或多种气体单体引入到树脂颗粒和催化剂的搅拌和/或流化床中来进行。

在烯烃的流化床聚合中，聚合在流化床反应器中进行，其中聚合物颗粒的床利用包括气体反应单体的上升气流保持在流化状态。在搅拌床反应器中的烯烃的聚合由于在反应区内的机械搅拌器的作用而不同于在气体流化床反应器中的聚合，该搅拌器有助于床的流化。本文所使用的“气相反应器”包括流化床和搅拌床反应器。

气相反应器的起动一般使用预形成聚合物颗粒的床，即“种子床”。在引发聚合之后，种子床有时被称为“反应器床”。

反应器床包括聚合物颗粒、催化剂、反应剂和惰性气体的床。该反应混合物通过包括从反应器顶部循环的再循环气流还有附加的补充反应剂和惰性气体的来自反应器基底的流化气流的连续向上流而保持

在流化条件。分配器板一般位于反应器的下部，以有助于将流化气体分配给反应器床，以及当再循环气体的供应被切断时，还起到反应器床的载体的作用当生产新鲜的聚合物时，排出聚合物产物，以基本保持反应器床的高度。产物排出一般经由位于反应器下部，接近分配器板的一个或多个排料口。

聚合方法可以使用齐格勒-纳塔，金属茂或适于气相方法的其它已知的聚合催化剂。已知有多种多样的气相聚合方法。例如，再循环料流可以冷却至低于露点的温度，导致冷凝一部分的再循环料流，如在 US 专利 Nos. 4,543,399 和 4,588,790 中所述。在该方法过程中这种故意的将液体引入到再循环料流或直接引入到反应器中一般被称为“冷凝方式”操作。

流化床反应器和它们的操作的进一步的细节例如公开在 US 专利 Nos. 4,243,619， 4,543,399， 5,352,749， 5,436,304， 5,405,922， 5,462,999 和 6,218,484 中，它们的公开内容在本文引入供参考。

有时在工业反应器中在烯烃聚合物的生产过程中，希望或有必要从生产具有一定性能和特性的聚合物的一类催化剂体系转变为能够生产不同化学和/或物理属性的聚合物的另一催化剂体系。在相容性齐格勒-纳塔类催化剂之间的转变一般很容易进行。然而，如果这些催化剂是不相容的或属于不同类型，该方法一般是复杂的。例如，对于在传统齐格勒-纳塔类催化剂和铬型催化剂（两种不相容的催化剂）之间的转变，已经发现，传统齐格勒-纳塔催化剂的一些组分或助催化剂/活化剂起铬型催化剂的毒物的作用。因此，这些毒物抑制了铬催化剂促进聚合。

过去，为了实现在不相容催化剂之间的有效转变，第一催化烯烃聚合方法使用本领域已知的各种技术来终止。然后，吹扫反应器，再排空。在添加新种子床之后，但在添加新反应剂之前，该反应器进行另一吹扫步骤，以除去任何污染物比如催化剂毒物，以及当排空或再填充反应器时可以引入的水和/或氧。这种去污染步骤是耗时的和高成本的，有时在工业操作中在可以重新引发聚合之前需要大约 4 天或 4

天以上的反应器停工时间。

US 专利 No. 5,442,019; 5,672,665; 5,753,786; 和 5,747,612(各自授权于 Agapiou 等人，所有它们的公开内容引入本文供参考)已经提出了通过(a) 停止将第一催化剂引入到反应器，(b) 引入催化剂杀伤剂，和(c) 将第二催化剂引入到反应器中，用于在两种不相容催化剂之间转变，而不停止聚合反应和排空反应器以清除初始催化剂的方法。然而，在转变过程中存在的来自第一聚合反应的聚合物产物能够导致由两种催化剂制备的产物，这会提供低于最佳聚合物性能的最终产物。

Bybee 等人(Bybee)的公开文件 WO 00/58377 披露了通过停止第一聚合反应，排出反应器中的聚合物，用氮气吹扫反应器，将聚合物颗粒的种子床加入到反应器中和用第二聚合催化剂聚合烯烃而用于在两种不相容的聚合催化剂之间转变的方法。然而，Bybee 披露了在从第一聚合反应中排出聚合物的步骤过程中打开反应器，这使污染物比如湿气，空气或其它潜在的催化剂毒物被引入到反应器。而且，通过打开反应器，暴露于大气条件，可以在反应器壁上形成氧化化合物的薄层，这可以干扰后续反应器操作连续性。因此 Bybee 要求在引入种子床之后吹扫反应器，以除去已经引入到反应器的氧的步骤。Bybee 还公开了将干燥剂加入到反应器的种子床中以除去由于打开反应器而引入的湿气的步骤。这些吹扫和干燥步骤要求附加的反应器停工时间，因此等同于生产损失和增加的成本。

所需要的是具有降低的气相反应器停工时间的从一种催化剂体系转变到与第一催化剂体系不相容的另一催化剂体系的方法。本发明满足了该需要。

本发明的概述

本发明涉及用于在气相聚合反应器中从第一催化剂体系转变至与该第一催化剂体系不相容的第二催化剂体系的方法。广义地说，本发明是包括 a) 终止第一聚合反应; b) 排空气相反应器的第一聚合反应

的内容物，同时基本上避免污染物进入到反应器中；c）将种子床引入到基本上无污染物的反应器中，同时基本上避免污染物进入到反应器中；d）将第二催化剂体系引入到反应器中，和 e）进行第二聚合反应的方法。

在一个实施方案中，本发明是用于在气相反应器中从第一聚合催化剂体系转变为与该第一聚合催化剂体系不相容的第二聚合催化剂体系的方法，包括 a）使用第一聚合催化剂体系在气相反应器中进行第一聚合反应和形成聚合产物，b）通过从第一聚合反应中排出一部分的产物形成种子床，用惰性气体吹扫所述排出的产物和将所述排出的产物储存在容器内，c）停止第一聚合反应，d）从气相反应器中排出所述第一聚合反应的内容物，同时保持基本上封闭的系统和基本上并行地吹扫该储存的种子床，形成基本上无污染物的种子床，e）在基本上封闭的系统中，在所述排出步骤之后将所述基本上无污染物的种子床引入到气相反应器中，f）将第二进料体系引入到气相反应器中，g）将第二催化剂体系引入到气相反应器中，和 h）进行第二聚合反应。

在另一个实施方案中，本发明是用于在气相反应器中从第一聚合催化剂体系转变为与第一聚合催化剂体系不相容的第二聚合催化剂体系的方法，包括 a）使用第一聚合催化剂体系在气相反应器中进行第一聚合反应和形成聚合产物，b）通过从第一聚合反应中排出一部分的产物，在容器内用惰性气体吹扫所述排出的产物和在所述容器内在惰性气体笼罩下储存所述排出的产物来形成基本上无污染物的种子床，c）停止第一聚合反应，d）从气相反应器中排出所述第一聚合反应的内容物，同时保持基本上封闭的系统，e）在基本上封闭的系统中，在所述排出步骤之后将所述基本上无污染物的种子床引入到气相反应器中，f）将第二进料体系引入到气相反应器中，g）将第二催化剂体系引入到气相反应器中，和 h）进行第二聚合反应。

在另一个实施方案中，本发明是用于在气相反应器中从使用第一催化剂体系生产第一聚合产物的第一聚合反应转变为生产第二聚合产物的第二聚合反应的方法，其中第二聚合反应与第一聚合催化剂体系

或第一聚合产物不相容，包括(a) 在第一聚合反应之后，在气相反应器中使用多重聚合催化剂体系，多重反应器条件和/或多个原料流进行多重聚合反应，以形成多重聚合产物；(b) 通过从各聚合反应中排出一部分的聚合产物和从各聚合产物中汽提或排放反应剂和污染物来由各聚合反应形成基本上无污染物的种子床；(c) 在不使聚合产物与过量的钝化剂接触的情况下钝化在各聚合产物内夹带或含有的催化剂物质；(d) 任选地，在钝化步骤之后，从各聚合产物中汽提或排放反应剂和污染物；(e) 将各基本上无污染物的种子床单独地在储存容器内在干燥惰性气氛下储存，以保持各种子床基本上不含污染物；(f) 停止各多重聚合反应；(g) 从气相反应器中排出各多重聚合反应的内容物，同时防止引入额外或显著量的污染物；(h) 根据聚合产物或聚合催化剂体系选择与该第二聚合反应相容的储存的基本上无污染物的种子床；(i) 将该选择的基本上无污染物的种子床引入到气相反应器中，同时防止将额外或显著量的污染物引入到种子床和反应器中；(j) 将第二进料体系引入到气相反应器中；(k) 将第二催化剂体系引入到气相反应器中；和(l) 进行第二聚合反应。

在另一个实施方案中，本发明是用于在气相反应器中从第一聚合催化剂体系转变为与该第一聚合催化剂体系不相容的第二聚合催化剂体系的方法，包括 a) 在气相反应器中使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) 从气相反应器中排出所述第一聚合反应的内容物，同时保持基本上封闭的系统，d) 由第二聚合反应器获得基本上无污染物的种子床，e) 在基本上封闭的系统中，在所述排出步骤之后，将所述基本上无污染物的种子床引入到气相反应器中，f) 将第二进料体系引入到气相反应器中，g) 将第二催化剂体系引入到气相反应器中，和 h) 进行第二聚合反应。

附图简述

图 1 是根据本发明的一个实施方案的气相聚合装置的流程图。

图 2 是显示了用于获得和储存根据本发明的一个实施方案的种子

床的方法的简化流程图。

图 3 是显示了获得和储存根据本发明的一个实施方案的基本上无污染物的种子床的方法的简化流程图。

图 4 是用于获得和储存根据本发明的一个实施方案的基本上无污染物的种子床的方法的简化流程图。

图 5 是显示了用于获得根据本发明的一个实施方案的基本上无污染物的种子床的方法的简化流程图。

图 6 举例说明了种子床输送管道能够在聚合过程中连接于反应器的机构。

图 7 举例说明了可在聚合过程中将种子床输送管道与反应器分离，但连接于用于输送种子床的反应器的机构。

本发明的详细说明

本发明涉及用于在气相聚合反应器中从第一催化剂体系转变为与该第一催化剂体系不相容的第二催化剂体系的方法。对于本专利说明书和权利要求书来说，术语“催化剂”和“催化剂体系”可互换使用。

本文所使用的“相容催化剂”是具有类似的终止和插入单体和共聚单体的动力学和/或不有害地相互作用的那些催化剂。“不相容的催化剂”是满足下列一个或多个条件的那些催化剂：1) 在彼此存在的情况下将至少一种催化剂的活性降低 50％以上的那些催化剂；2) 使得在相同的反应条件下催化剂之一生产出的聚合物的分子量比体系中的任何其它催化剂所生产的聚合物高两倍的那些催化剂；3) 在相同的条件下共聚单体引入率或竞聚率相差大约 30％以上的那些催化剂。有害的催化剂相互作用能够导致低劣的产品质量。例如，在随后加工成薄膜的树脂的生产中，不相容的催化剂或有害的催化剂相互作用能够导致在后续薄膜中起凝胶作用或作为凝胶出现的高分子量物质。

虽然本发明的优选实施方案涉及从传统齐格勒-纳塔催化剂转变为金属茂催化剂，但在任何不相容催化剂之间的转变均在本发明的范围内。例如，本发明设想了在传统齐格勒-纳塔催化剂和铬催化剂之间

的转变；在铬催化剂和金属茂催化剂之间的转变；从传统齐格勒-纳塔钛催化剂转变为齐格勒-纳塔钒催化剂；或甚至在传统齐格勒-纳塔催化剂或铬催化剂或金属茂体系和混合齐格勒-纳塔/金属茂催化剂体系之间的转变和反之亦然。本发明设想了在不相容催化剂之间转变的方向不是限制的，然而，优选的是，本发明的方法从与金属茂催化剂体系不相容的催化剂开始转化。

传统齐格勒-纳塔催化剂包括过渡金属卤化物，比如钛或钒卤化物，以及 1、2 或 3 族的金属的有机金属化合物，通常三烷基铝化合物，它们用作过渡金属卤化物的活化剂。一些齐格勒-纳塔催化剂体系引入了与烷基铝或过渡金属络合的内电子给体。过渡金属卤化物可以担载于卤化镁上或与之络合。该活性齐格勒-纳塔催化剂还可以浸渍于无机载体比如硅石或氧化铝上。对于本专利说明书来说，例如在 US 专利 No. 4,460,755（在本文引入供参考）所述的二茂铬催化剂也被认为是传统齐格勒-纳塔催化剂。关于传统齐格勒-纳塔催化剂的详细情况，例如参见 US 专利 Nos. 3,687,920,4,086,408,4,376,191,5,019,633,4,482,687，4,101,445，4,560,671，4,719,193，4,755,495，5,070,055，所有这些在本文引入供参考。

金属茂催化剂例如一般是由下式衍生的那些庞大配体过渡金属化合物：

$[L]_m M [A]_n$

其中 L 是庞大配体；A 是至少一个卤素离去基团，M 是过渡金属以及 m 和 n 应使得总配体化合价对应于过渡金属化合价。优选地，该催化剂是四配位的，使得该化合物可电离成 1+价态。

配体 L 和 A 可以彼此桥连，以及如果存在两个配体 L 和/或 A，它们可以桥连。金属茂化合物可以是具有两个或多个配体 L（它们可以是环戊二烯基配体或环戊二烯衍生的配体）的全夹心化合物，或者具有一个配体 L（它是环戊二烯基配体或环戊二烯基衍生的配体）的半夹心化合物。

金属茂化合物含有多个键接原子，优选碳原子，形成能够是环状

的基团。庞大配体可以是环戊二烯基配体或环戊二烯基衍生的配体，它可以是单核或多核的，或者能够η^5键接于过渡金属的任何其它配体。一个或多个庞大配体可以π-键接于过渡金属原子。过渡金属原子可以是4、5或6族过渡金属和/或镧系和锕系元素的过渡金属。其它配体可以键接于过渡金属，比如作为可与过渡金属分离的离去基团的至少一个卤素。金属茂催化剂和催化剂体系以及混合齐格勒-纳塔/金属茂催化剂体系的非限制性实例例如描述在US专利Nos. 4,871,705, 4,937,299, 5,017,714, 5,120,867, 5,057,475, 5,096,867, 5,055,438, 5,227,440, 5,153,157, 5,198,401, 5,241,025, 4,530,914, 4,952,716, 5,064,802, 5,124,418, 4,808,561, 4,897,455，以及US专利申请Nos. 60/408,430, 60/408,431和60/408,480中，所有这些在本文引入供参考。还有，非限制性实例描述在EP-A-0129,368, EP-A-0520732, EP-A-0277003, EP-A-0277004, EP-A-0420436,WO 91/04257,WO 92/00333,WO 93/08221和WO 93/08199的公开内容中，它们全部全文引入本文供参考。

金属茂催化剂还可以担载于本领域已知的载体材料上，比如无机氧化物如硅石，氧化铝或氧化镁或聚合物比如聚乙烯上。金属茂催化剂或混合催化剂可以担载于单一载体上，或者这些催化剂可以单独地担载于一种载体上和活化剂担载于另一载体上。

现在参看图1，聚合在气相反应器75中进行。如前所述，在气相反应器中，聚合在其中反应混合物（包括聚合物颗粒、催化剂、反应剂和惰性气体的床）通过来自反应器底部的流化气流的连续向上流而保持在流化状态的流化床中进行。循环气体通过管道135从反应器75的顶部引走。该循环气体在作为流化气流在反应器75的底部重新引入之前通过压缩机145压缩和通过换热器155冷却。流化气流还将含有补充反应剂和惰性气体，它们能够通过管道161和/或管道160引入到管道135中。分配器板185位于反应器的下端，从而有助于将流化气体分配给反应器床，以及当流化或循环气体的供应被切断时，还起反应器床的载体的作用当生产新鲜的聚合物时，聚合物产物通过位于反

应器 75 的下部，接近分配器板 185 的一个或多个排料口 30 排出。该聚合物产物可以转移到产物室 205 中，然后转移到产物出料槽 215，它能使聚合物产物通过输送管道 25 转移到产品吹扫仓 200。使用吹扫系统 165 将氮气和蒸汽注射到产品吹扫仓 200 中，以便除去反应剂和终止或防止任何继续聚合。聚合物产物然后可以从产品吹扫仓 200 转移到下游操作 300，这可以包括挤出或包装操作。

为了起动从第一催化剂体系到第二催化剂体系的转变，首先应该终止第一聚合反应。终止聚合反应的方法在本领域中是已知的。非限制性实例包括停止催化剂进料和使反应逐渐终止，将催化剂毒物引入到反应器中或调节反应器条件，以停止聚合，比如通过将反应器的压力和/或温度降低至低于保持聚合所必需的条件。优选的是，通过引入催化剂毒物，或“催化剂杀伤剂”来停止聚合。

对于本专利说明书来说，催化剂杀伤剂不包括少量的在正常聚合操作过程中可能包含在单体或共聚单体原料流中的毒物或污染物。催化剂杀伤剂包括可逆的毒物，例如、但不限于一氧化碳（CO），二氧化碳（CO_2），内烯烃，2-丁烯等，内二烯，2,4-己二烯等，链烯烃和丁二烯类。可逆催化剂杀伤剂一般首先抑制催化剂活性和聚合达一定时间，但不会不可逆地钝化该催化剂。这些可逆的催化剂杀伤剂可以在本发明的方法中以任何结合或引入顺序使用。可用于本发明的催化剂杀伤剂还包括不可逆的催化剂杀伤剂，它们不可逆地钝化催化剂聚合烯烃的能力。此类不可逆催化剂杀伤剂包括、但不限于例如氧，水（H_2O），醇，二醇，苯酚类，醚类，羰基化合物比如酮、醛、羧酸、酯、脂肪酸，炔烃比如乙炔，胺类，腈类，含氮化合物，吡啶，吡咯类，硫化羰（COS）和硫醇类。这些不可逆催化剂杀伤剂可以在本发明的方法中以任意结合或引入顺序来使用。还可以使用一种或多种可逆催化剂杀伤剂和不可逆催化剂杀伤剂的混合物，然而，本领域的普通技术人员会认识到，这些杀伤剂的一些可以彼此反应，因此最好是单独地引入。

再次参看图 1，在第一聚合反应结束之后，通过连续或间歇排料

来排空反应器 75 的内容物。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。对排出第一聚合反应的内容物的方法不是严格要求的，然而，要求排出步骤以防止引入额外或显著量的污染物的方式进行。因此，优选的是，反应器 75 在该排出步骤中保持为基本封闭的系统。本文所使用的“污染物”是指空气，湿气或其它催化剂毒物。本文所使用的“基本上封闭的系统”是指反应器不接触大气，以便不让额外或显著量的污染物进入反应器。

在一个优选的实施方案中，该反应器通常通过常规的产物排放法经由排料口 30 排空。在聚合过程中，如前所述，当形成产物时，产物排放间歇进行，以便除去聚合物产物和保持反应器内的产物体积。在终止聚合反应之后，可以使用该相同的产物排放系统来基本上排空反应器的内容物。典型地，可以进行这些普通的产物排放，以便除去超过大约 95%（按体积计），优选高于 99%，更优选高于 99.5%的反应器内容物。在另一个实施方案中，可以将惰性气体比如氮气进给到反应器 75 中，以有助于流化反应器床，促进反应器内容物的排出。

在排出第一聚合反应的内容物之后，以使得防止将污染物引入到反应器中的方式将种子床加入到气相反应器中，即同时保持基本上封闭的系统。种子床在引入到反应器中时本身基本上不含污染物，使得在引入种子床之后不需要吹扫反应器。

所谓“基本上不含污染物”是指种子床含有低于 200 重量百万分率(ppmw)的污染物，更优选低于 100ppmw，还更优选 50ppmw。等于或高于 200ppmw 的污染物量在本文被称为额外或显著污染或污染物。通过将基本上不含污染物的种子床引入到反应器中，同时保持基本上封闭的系统，不需要吹扫反应器和流化气体（在常规单体提纯操作下）将基本上不含可以不利影响可操作性和/或第二聚合催化剂的活性的污染物或毒物。更具体地说，对于用普通齐格勒-纳塔催化剂催化的聚合，为了获得良好的可操作性和催化剂活性，循环或流化气体应该包括低于或等于 20ppmw 水，对于用铬型或金属茂催化剂催化的聚合，循

环或流化气体应该包括低于或等于 10ppmw 水，这可以通过本发明来实现。

获得和将基本上无污染物的种子床转移到反应器的特定方法对于本发明来说不是严格要求的。然而，在图 2－5 中示出了获得和将基本上不含污染物的种子床转移到反应器的几个实施方案的图解表示。

现在参看图 2，在一个实施方案中，在正常操作过程中从反应器 75 排出聚合物产物，再通过管道 25 转移到产物吹扫仓 200。种子床在产物吹扫仓 200 中用惰性气体吹扫系统 165 吹扫，以便钝化催化剂物质和除去反应剂，比如氮气和/或蒸汽吹扫系统。产物然后通过输送管道 35 转移到种子床容器 100，种子床在此储存，以便随后在至第二聚合催化剂转变的过程中使用。在需要的时候，种子床可以利用输送管道 45 转移到第二产物吹扫仓 400，其中吹扫种子床，以提供基本上无污染物的种子床，然后利用输送管道 47 转移到反应器 75。另外，为了预吹扫储存产物和形成基本上不含污染物的种子床，不是使用产物吹扫仓 400 吹扫储存产物，储存产物可以通过使用干燥惰性气体（例如干燥氮气）作为转移或输送介质，或者作为另一替代方案，通过使用产物吹扫仓 200 在至反应器 75 的直接转移过程中充分吹扫(使用例如转移装置比如在图 3 中的输送管道 45），其中在任一情况下，产物吹扫仓 400 用适当的管道绕过。

参看图 3，在一个实施方案中，在正常操作过程中从反应器 75 中排出聚合物产物，再通过管道 25 直接转移到种子床容器 100。使用惰性气体吹扫系统 165，比如氮气和水吹扫系统来从种子床中除去反应剂和钝化催化剂物质。种子床可以在容器 100 中在由惰性气体系统 65 提供的惰性气体笼罩下储存。当需要时，种子床可以利用输送管道 45 转移到反应器 75。

现在参看图 4，在另一个实施方案中，在正常操作过程中从反应器 75 排出聚合物产物，再通过输送管道 25 转移到安装了排气口 50 的汽提和排放装置 500 中，其中从产物汽提和/或排放反应剂，和其中在汽提和排放装置 500 中，或者在利用输送管道 27 输送之后，优选在

安装了排气口 51 的钝化装置 550 中，例如通过以足以钝化任何活性催化剂物质，但不至于多得使水分或其它适合的钝化剂可供用作后续聚合中的催化剂杀伤剂或污染物的过度的量由钝化系统 175 注入蒸汽和干燥氮气的结合物，来钝化在产物颗粒中含有的催化剂物质，不会将显著量的污染物引入到产物中。此后，利用输送管道 35 将基本上无污染物的种子床材料转移到储存容器 100，其中由惰性气体系统 65 提供惰性气体笼罩层或覆盖层，以便保持种子床基本上不含污染物。种子床准备随后用于通过输送管道 45 引入到反应器中，在引入到反应器 75 之前或之后不需要吹扫。该转移应该避免将额外或显著量的污染物引入到种子床和反应器 75 中。优选地，该转移（它可以是在稀相或致密相）使用干燥惰性气体比如氮气来完成。

所谓术语“汽提和排放”是指反应剂从聚合物产物中完全或基本上除去或分离，并且由于在装置 500 中的压降的结果（即，具有明显降低的压力，以便从固体聚合物颗粒中分离气体和任何液体）从装置 500 逸出，包括施加真空。所谓从聚合物产物中完全或基本上除去或分离反应剂是指在装置 500 中的爆炸下限（LEL）是在 0－5％的范围内。压降或真空可以用本领域已知的任何适合的方式来完成，包括使用挤出阀(extrusion values)和真空泵。

现在参看图 5，在又一个实施方案中，种子床直接由另一个聚合反应器提供给反应器 75，同时避免引入额外或显著量的污染物。例如，可以计划，种子床可以通过连接反应器的管道或管道系统 40 直接由第二反应器 275 提供，只要管道或管道系统 40 是在基本上封闭的系统中。虽然这种输送是可行的，但由于调度和后勤困难而不被优选。

储存容器 100 优选是能够密封至气密的立式储存仓，虽然可以使用任何适当的容器，比如底卸式车，半散装(semi-bulk)袋和鼓桶。种子床可以在储存容器 100 中在惰性气体层 55 下储存，保持种子床 10 基本上不含污染物，以便引入到反应器 75 中。

再次参看图 1，在一个优选的实施方案中，为了将基本上无污染物的种子床引入到反应器中，使用种子床输送管道 45 将种子床从容器

100 转移到反应器 75。种子床输送管道 45 可以永久地连接于反应器 75，或者可以分离，例如可以通过管道连接双端法兰管（spool）。输送管道 45 和反应器 75 的连接在种子床填充点 15 进行。

当种子床输送管道 45 在聚合过程中连接于反应器 75 时，种子床输送管道 45 应该连续吹扫，以防止聚合物或反应剂在输送管道 45 中沉积，或者输送管道 45 在将基本上无污染物的种子床引入到反应器中之前吹扫，以便除去先前沉积在输送管道 45 中的任何聚合物或反应剂，和/或，可以使用凸喷嘴来最小化或防止过量的产物沉积在输送管道中。例如，参看图 6，反应器循环气体的滑流 20 可以连续引入到反应器附近的输送管道 45，并且循环到反应器 75 中，以避免活跃生长的催化剂/聚合物颗粒沉积在输送管道 45 中。可以使用其它吹扫气流，然而，可以有利地使用其组成不会不利影响聚合反应的吹扫气流。还优选保持输送管道 45 连接于反应器 75，以有助于将再填充反应器 75 的操作和维护工作减到最小。阀门 80，比如全孔阀可以位于种子床输送管道 45 的反应器端附近，以便在正常反应器操作过程中分隔反应器 75 与容器 100。

代替永久连接于反应器 75，种子床输送管道 45 还可以与反应器 75 分离，当该管道不用来输送种子床时。参看图 7，在该实施方案中，排气阀 85 可以位于阀门 80 的进口附近的种子床输送管道 45 上，其中管道连接双端法兰管 90 连接阀门 80 和排气阀 85。管道连接双端法兰管 90 在关闭阀门 80 和排气阀 85 时可拆除。在输送种子床之前，连接双端法兰管 90 可以连接，以及种子床输送管道 45 和连接双端法兰管用惰性气体比如来源 70 的氮气吹扫（阀门 80 关闭），以确保在种子床输送过程中没有污染物被引入到反应器 75 中。

虽然在图 1 中种子床填充点 15 被说明位于反应器 75 的圆筒部分，但不是照此限制本发明的范围。本领域的普通技术人员可以选择相对于反应器 75 的种子床填充点 15 的定位。例如，尤其，种子床填充点 15 还可以通常位于反应器 75 的圆顶附近，例如在填充点 130 或进入现有的输送管路。

种子床 10 至反应器 75 的输送可以通过任何普通方法来完成，只要种子床 10 以超过在该填充或引入步骤过程中在反应器中保持的压力的最终压力下输送到反应器 75。例如，种子床可以通过抽吸，吸气或通过用惰性气体在压力下将种子床吹入到反应器来转移到反应器中。在用种子床 10 填充的过程中 0 反应器压力是可能的，然而，在反应器 75 中的轻度的正压优选用于避免空气和/或湿气的潜在进入。在这方面，可以打开反应器，接触大气，只要反应器保持在足以防止污染物闯入的压力下，即该系统仍然基本上封闭。

致密相惰性气体可以用作通过输送管道 45 将种子床 10 从容器 100 输送到反应器 75 的载体。再次参看图 1，可以使用通常已知的输送设备 110 比如确定达到所需压差的出料槽（blow-tank）系统或旋转给料器。还可以使用稀相惰性气体输送，只要它以超过在填充过程中的反应器压力的压力下将种子床 10 输送到反应器 75。输送设备 110 比如标准旋转给料器型输送系统还可以用于稀相系统。其它选择包括使用位于气相反应器填充口以上的来自储存容器的高排料速率的重力流动输送系统。在这些系统的每一种中，反应器 75 可以装备排气口 50，以便向外张开，适应种子床在压力下的添加。

种子床 10 至反应器 75 的输送速率可以根据所需的反应器填充时间来选择。可以调节用于输送的体积惰性气体流动要求，以保持适当的气体/固体比率。优选的固体/气体质量比对于稀相是 1-10:1 和对于致密相高于 25:1。用于稀释气相的在种子床拾取点的惰性气体流速正常是在 20－40 米/秒（m/s）范围内，更通常在 25－30m/s 的范围内。

在引入种子床之后将下一聚合反应的进料体系，例如单体（或共聚单体）和氢引入到反应器中。单体、共聚单体和氢的浓度由本领域的普通技术人员根据所要引入到反应器中的第二催化剂体系来选择。在获得在反应器中的所需工艺条件和种子床被流化之后，可以引入第二催化剂，以便开始第二聚合反应。

应该认识到，本发明还考虑使用一个或多个附加的储存容器，各容器具有如上所述的基本上无污染物的种子床，以便供给反应器 75，

用于在如前所述的不相容催化剂之间转变。优选地，提供具有用于聚合物生产商在其聚合操作中所要制备的各聚合物产物的储存种子床聚合物的储存容器。

本发明的一个重要方面是提供在气相聚合系统中从一种催化剂到第二种催化剂的“迅速”或“飞速”转变，同时将第二催化剂生产的不合格产品的量减到最少。优选地，反应器停工时间，即在排出第一催化剂到引入第二催化剂之间的时间，少于 48 小时，更优选少于 24 小时。

实施例

以下是使用本发明的方法在气相反应器中从钛型齐格勒-纳塔催化剂到双 Cp 金属茂催化剂的转变的预示实施例。该实施例用来提供本发明的更好理解。然而，不用说，本发明决不用来受限于实施例的具体细节。

1、获取充分体积的种子床，从种子床中除去反应剂和钝化在种子床中含有的催化剂物质，以获得基本上无污染物的种子床和在储存容器内在惰性气体的笼罩下储存种子床，保持种子床基本上无污染物。

2、停止齐格勒-纳塔催化剂进料给反应器。

3、将一氧化碳，催化剂杀伤剂注入到反应器中。

4、确定反应已经终止，例如通过测量反应器内的温度改变。

5、将氮气进给到反应器，以置换烃类。

6、将二氧化碳杀伤剂注入到反应器中并使之循环。

7、通过正常反应器排料系统排空用第一催化剂生产的反应器床内容物。

8、在爆炸下限（LEL）下降到低于 10％之后加压吹扫反应器的烃类（用氮气）。

9、用氧分析仪确定种子床气氛不含氧。

10、打开反应器阀门，使之与扩口集管相通。

11、在反应器达到 0％LEL 之后开始种子床填充。

12、起动种子床从其预吹扫储存位置到反应器的压力输送的转移

（在反应器达到 0％LEL 之后）。继续输送，直到程序质量的树脂已经转移到反应器为止。

13、停止输送操作和将反应器系统与种子床输送系统再分离。

14、用氮气加压反应器，进行泄漏检查。

15、使用湿气分析仪来确定湿气在反应器中不存在。

16、将反应器加热到第二催化剂设定点。

17、重建原料流的反应器目标浓度。

18、开始将第二催化剂进给到反应器。

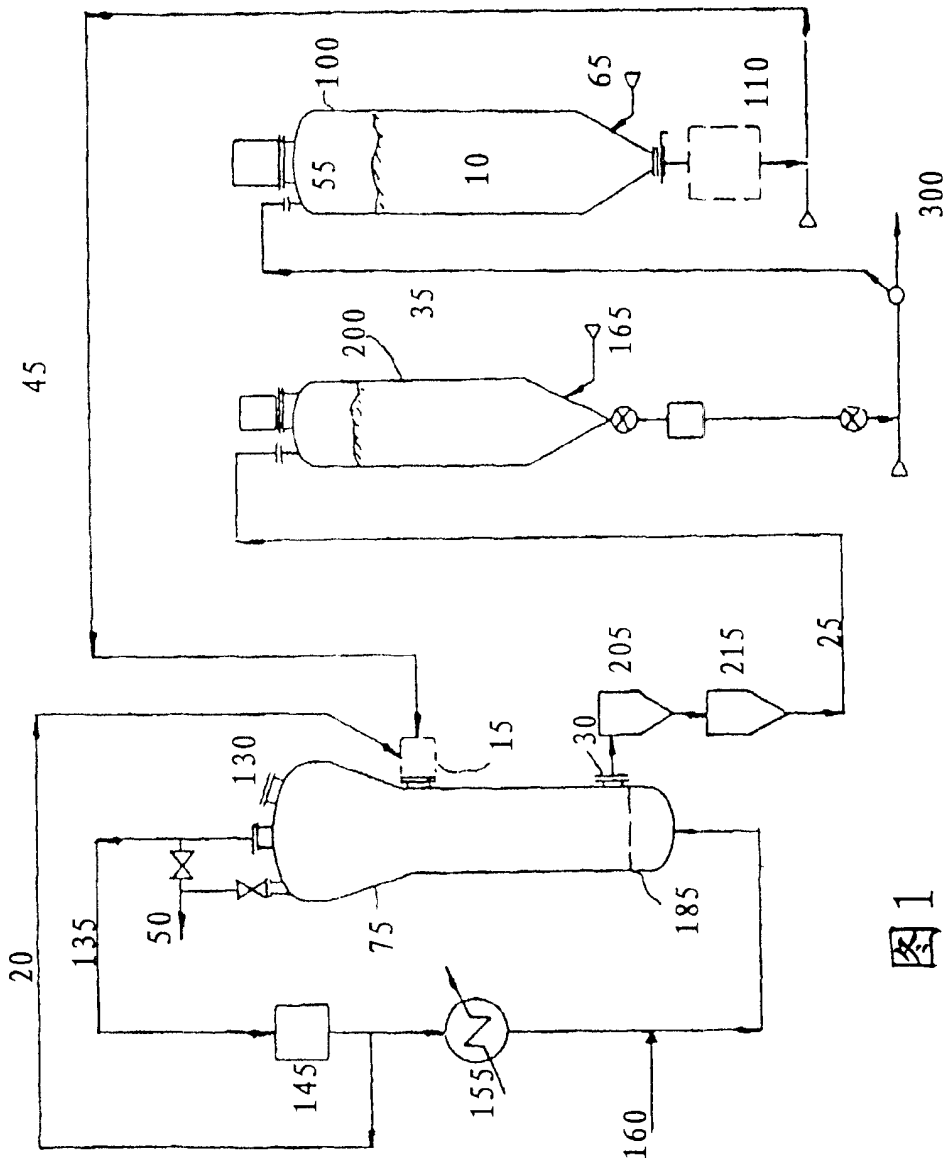

100
65
110
55
10
300
35
200
165
45
205
215
25
30
15
130
135
50
75
185
20
145
155
160

图 1

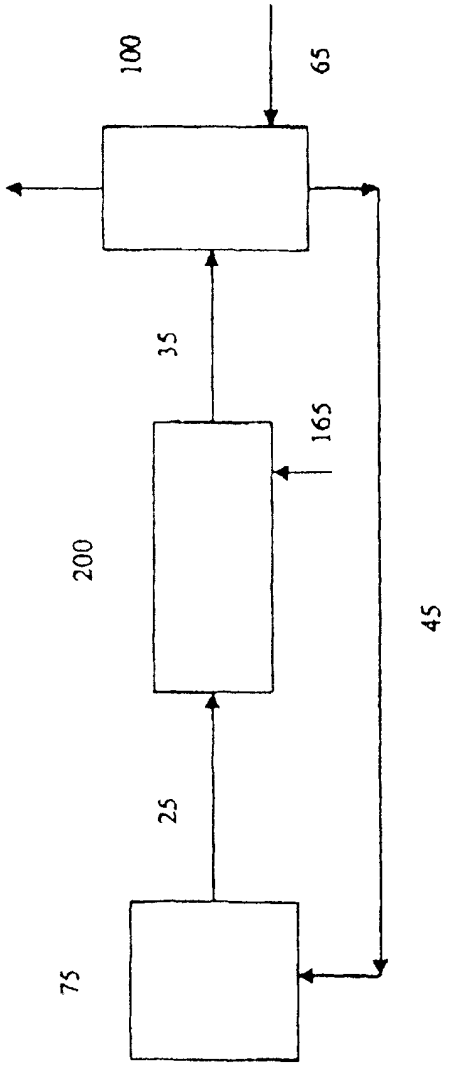


图 2

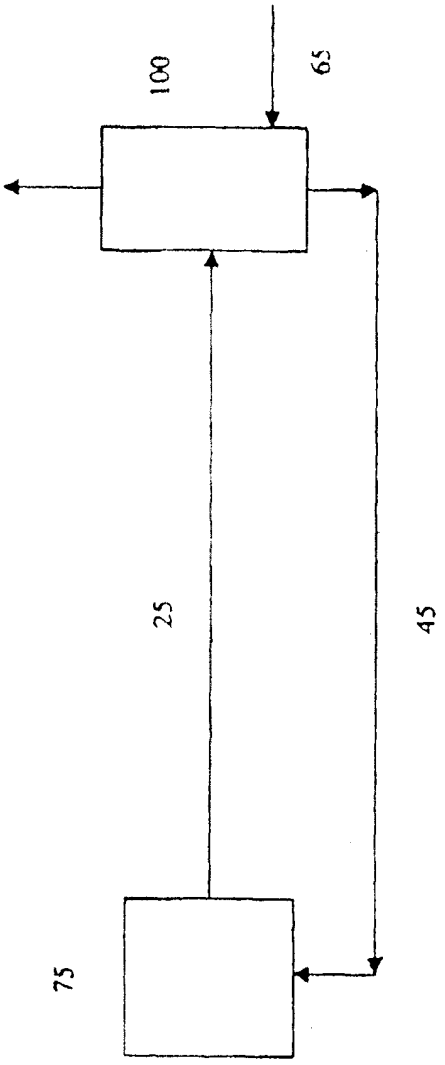


图 3

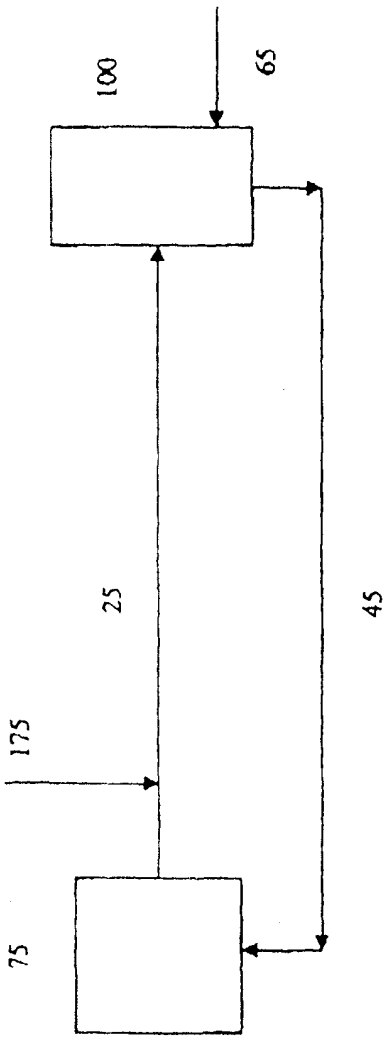


图4

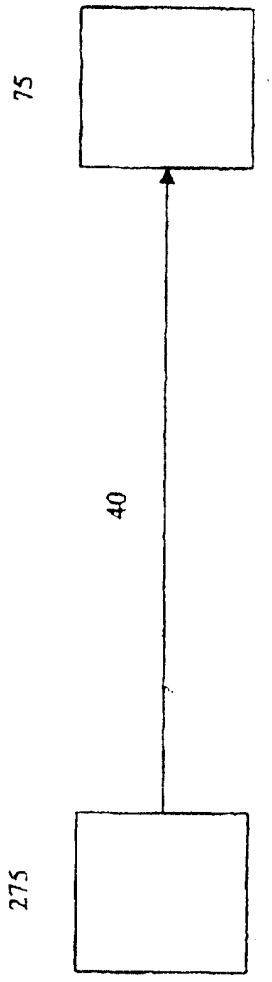


图 5

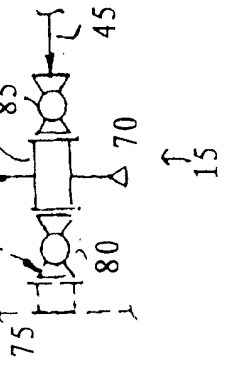


图7

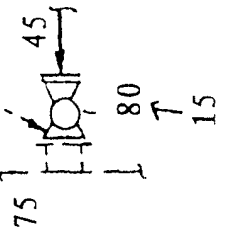


图6