



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107531841 B

(45) 授权公告日 2021.02.09

(21) 申请号 201680025257.X

(22) 申请日 2016.03.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107531841 A

(43) 申请公布日 2018.01.02

(30) 优先权数据
15160536.7 2015.03.24 EP
62/308,497 2016.03.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/056605 2016.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/151098 EN 2016.09.29

(73) 专利权人 SABIC环球技术有限责任公司
地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 M·阿尔特胡凯尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 赵方鲜

(51) Int.Cl.
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01)

审查员 方佳明

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

用于在不相容的催化剂之间转换的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于从在第一催化剂存在下进行的在反应器例如气相反应器中的第一连续聚合反应转换至在第二催化剂存在下进行的在所述反应器中的第二连续聚合反应的方法,其中所述第一和第二催化剂不相容,所述方法包括:(a) 中断从催化剂进料系统中将第一催化剂引入反应器并且从所述催化剂进料系统清空所述第一催化剂;(b) 将第一催化剂灭活剂引入反应器以使所述反应器中的所述第一催化剂基本上失活;(c) 将第二催化剂灭活剂引入催化剂进料系统以使所述催化剂进料系统中的所述第一催化剂基本上失活;(d) 将第二催化剂引入所述催化剂进料系统,和(e) 从所述催化剂进料系统将第二催化剂引入所述反应器,其中所述第二催化剂灭活剂与所述第一催化剂灭活剂相同或不同。

1. 用于从在第一催化剂存在下进行的在反应器中的第一连续聚合反应转换至在第二催化剂存在下进行的在所述反应器中的第二连续聚合反应的方法,其中所述第一和第二催化剂不相容,所述方法包括:

(a) 中断从催化剂进料系统中将所述第一催化剂引入反应器并且从所述催化剂进料系统清空所述第一催化剂;

(b) 将第一催化剂灭活剂引入所述反应器以使所述反应器中的所述第一催化剂失活至少80%;

(c) 将第二催化剂灭活剂引入催化剂进料系统以使所述催化剂进料系统中的所述第一催化剂失活至少80%;

(c2) 将一部分的第二催化剂引入所述催化剂进料系统,以通过所述第二催化剂与第二催化剂灭活剂的反应除去任何保留的第二催化剂灭活剂;

(c3) 从所述催化剂进料系统除去所述第二催化剂;

(d) 将另一部分的第二催化剂引入所述催化剂进料系统,和

(e) 从所述催化剂进料系统将所述第二催化剂引入所述反应器,

其中所述第一催化剂灭活剂包括环己胺和所述第二催化剂灭活剂包括含有至多5重量%的水的潮湿氮气。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器为气相反应器。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一连续聚合反应用于聚合一种或多种 α -烯烃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一催化剂为齐格勒纳塔催化剂和所述第二催化剂为茂金属催化剂,或其中所述第一催化剂为铬催化剂和所述第二催化剂为茂金属催化剂。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第二催化剂为选自以下的茂金属催化剂:[邻-双(4-苯基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[邻-双(5-苯基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[邻-双(2-茚基)苯]二氯化锆、[邻-双(2-茚基)苯]二氯化铪、[邻-双(1-甲基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-二甲基甲硅烷基-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-二苯基甲硅烷基-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-(1,2-乙二基)-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-双(2-茚基)联苯基]二氯化锆和[2,2'-双(2-茚基)联苯基]二氯化铪。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第一催化剂为负载在二氧化硅上的铬催化剂。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第一催化剂为通过包括以下步骤的方法制得的齐格勒纳塔催化剂:

i. 使具有羟基基团的脱水载体与具有通式 MgR^1R^2 的镁化合物接触,其中 R^1 和 R^2 相同或不同,并独立地选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基;

ii. 使在步骤(i)中获得的产物与改性化合物(I)、(II)和(III)接触,其中:

(I) 为选自以下的至少一种化合物:羧酸、羧酸酯、酮、酰卤、醛和醇;

(II) 为具有通式 $R^{1f}(R^{2g}O)_gSiX_h$ 的化合物,其中f、g和h各自为0至4的整数并且f、g和h的总和等于4,条件是当h等于4时则改性化合物(I)不是醇,Si为硅原子,0为氧原子,X为卤原

子以及 R^{11} 和 R^{12} 相同或不同并且独立地选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基；

(III) 为具有通式 $(R^{13}O)_4M$ 的化合物,其中M为钛原子、锆原子或钒原子,O为氧原子,和 R^{13} 选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基;和

iii. 使在步骤(ii)中获得的产物与具有通式 TiX_4 的卤化钛化合物接触,其中Ti为钛原子和X为卤原子。

8. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,进一步包括在步骤(c)和(c2)之间的以下步骤:

(c1) 将所述催化剂进料系统用惰性气体吹洗以除去所述第二催化剂灭活剂。

9. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中在流化床反应器中进行聚合。

10. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第一聚合反应和/或所述第二聚合反应是一种或多种 α -烯烃单体的连续聚合,所述 α -烯烃单体的至少一种为乙烯或丙烯。

11. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第一聚合和/或所述第二聚合生产聚乙烯;或聚丙烯均聚物或丙烯无规共聚物。

12. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其中所述第一聚合和/或所述第二聚合生产线型低密度聚乙烯或高密度聚乙烯。

用于在不相容的催化剂之间转换的方法

[0001] 本发明涉及用于在不相容的聚合催化剂体系之间转换的方法。

[0002] 经常有必要从生产具有某些性质和特性的聚合物的一种类型的催化剂体系到能够生产不同化学和/或物理属性的聚合物的另一种催化剂体系的转换。在类似的齐格勒纳塔催化剂体系或相容的催化剂体系之间的转换通常容易进行。相容的催化剂是具有单体和一种或多种共聚单体的终止和插入的类似动力学的那些催化剂和/或并不有害地彼此相互作用。

[0003] 然而,当催化剂体系不相容或具有不同类型时,方法典型地是复杂的。例如,当在两种不相容的催化剂体系,如齐格勒纳塔催化剂体系和茂金属催化剂体系之间转换时,已发现齐格勒纳塔催化剂体系的一些组分起到茂金属催化剂体系的毒物的作用。因此,齐格勒纳塔催化剂体系的组分妨碍茂金属催化剂体系生产在期望的规格内的聚烯烃。此外,齐格勒纳塔催化剂体系的残留导致由通过被污染的茂金属催化剂体系生产的聚合物制成的制品中的“凝胶”或缺陷区域。

[0004] 过去,为了完成不相容的催化剂之间的有效转换,通过各种本领域中已知的技术停止第一催化的烯烃聚合方法。然后将反应器清空,重新装填并且将第二催化剂体系引入反应器。这样的催化剂转变因为需要在转换期间将反应器停车一段延长的时间和不合格的材料而是耗时和昂贵的。此外,不得不物理清洁催化剂进料系统用于生产在期望的规格内的聚烯烃。这通过拆卸催化剂进料系统来物理清洁而完成,这之后是重新组装,用第二催化剂初始化(priming),然后用第二催化剂装填催化剂进料系统。这进一步使得转换过程耗时和昂贵。

[0005] 另一转换方法涉及将聚合抑制剂或“催化剂灭活剂”注射至反应器以基本上终止反应器内的聚合反应。在反应器中使用催化剂灭活和/或失活剂公开于Agapiou等人的美国专利号5,442,019、5,753,786和6,949,612 B2,Muhle等人的美国专利号5,672,666和Burdett等人的美国专利号6,858,684 B2。

[0006] 本领域中仍然存在对有效转换方法的需求,所述方法允许生产满足需要的性质如熔体指数和密度的聚烯烃并且导致制品基本上不含凝胶。

[0007] 本发明的目的在于提供其中解决上述和/或其它问题的方法。

[0008] 因此,本发明提供了用于从在第一催化剂存在下进行的在反应器例如气相反应器中的第一连续聚合反应转换至在第二催化剂存在下进行的在所述反应器中的第二连续聚合反应的方法,其中所述第一和第二催化剂不相容,所述方法包括:

[0009] (a) 中断从催化剂进料系统中将第一催化剂引入反应器并且从催化剂进料系统清空第一催化剂;

[0010] (b) 将第一催化剂灭活剂引入反应器以使反应器中的第一催化剂基本上失活;

[0011] (c) 将第二催化剂灭活剂引入催化剂进料系统以使催化剂进料系统中的第一催化剂基本上失活;

[0012] (d) 将第二催化剂引入催化剂进料系统,和

[0013] (e) 从催化剂进料系统将第二催化剂引入反应器,

[0014] 其中所述第二催化剂灭活剂与所述第一催化剂灭活剂相同或不同。

[0015] 出于本专利说明书和所附的权利要求书的目的,术语“不相容的催化剂”被理解为满足以下的一者或多者的那些:1)在彼此存在下使催化剂的至少一种的生产率降低大于50%的那些催化剂;2)在相同的反应条件下,催化剂之一产生具有比体系中的任意其它催化剂的两倍更大的分子量(Mw)的聚合物的那些催化剂;和3)在相同条件下在共聚单体引入或反应性比例方面差异大于约30%的那些催化剂。

[0016] 生产率在本文中被理解为在特定时间段内每kg催化剂的产物的kg数。Mw在本文中被理解为使用SEC(尺寸排阻色谱)使用1,2,4-三氯苯作为洗脱剂测量并且使用线型聚苯乙烯标样校正的重均分子量。共聚单体引入通过根据美国专利号4,798,081和Wilde,L.;RyIe,T.R.;Knobeloch,D.C;Peat,LR.;Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers,J.Polym.ScL,20,441-455(1982)(通过引用以其整体并入本文)中所描述的方法进行分析温升洗脱分级(aTREF)而测量。将待分析的组合物溶于经由0.2 μ m过滤器过滤的分析质量的1,2-二氯苯并且通过以0.1 $^{\circ}$ C/min的冷却速率缓慢地将温度降低至20 $^{\circ}$ C而使其在包含惰性载体的柱(填充有150 μ m不锈钢小球的柱(体积2500 μ L))中结晶。所述柱配备有红外检测器。然后通过以1 $^{\circ}$ C/min的速率缓慢地将洗脱溶剂(1,2-二氯苯)的温度从20提高至130 $^{\circ}$ C,从所述柱洗脱结晶的聚合物样品而产生ATREF色谱图曲线。

[0017] 所使用的仪器可以是Polymer Char Crystaf-TREF 300。

[0018] 稳定剂:1g/L Topanol+1g/L Irgafos 168

[0019] 样品:大约70mg于20mL中

[0020] 样品体积:0.3mL

[0021] 泵流速:0.50mL/min

[0022] 可以将来自Polymer Char Crystaf-TREF-300的软件用于产生光谱。

[0023] 本发明基于实现了除了催化剂灭活剂用于反应器以外,也可以将催化剂灭活剂用于催化剂进料系统,这允许使用催化剂进料系统而没有催化剂进料系统的耗时的物理清洁,同时保证了在转换过程之后获得期望的聚合物。

[0024] 催化剂从包括例如催化剂供应容器和连接至催化剂供应容器和反应器的注射管的催化剂进料系统进料。催化剂进料系统可以任选地还包括泵。合适的催化剂进料系统的另一实例可以包括储存室、计量装置和中间室,穿过其由快速开启阀释放惰性载气以将粉末吹扫至反应器(这样的系统例如描述于US4774299中)。合适的催化剂进料系统的另一实例可以将压缩气体用于递送催化剂(这样的系统例如描述于US 3790036中)。合适的催化剂进料系统的另一实例可以通过开启和关闭催化剂进料管线解决细分、拦截、暴露和冲洗催化剂的步骤(这样的系统例如描述于JP 49-17426中)。催化剂进料器系统的其它实例描述于EP 0596111、EP 0961784、US 4610574、US 5195654、US 5209607、US 5738249或WO 9201722中。已发现在催化剂进料系统中使用催化剂灭活剂使不能通过吹洗除去并且保留在注射管中的痕量第一催化剂灭活。

[0025] 用于本发明中的聚合催化剂是固体催化剂。可以将所述固体聚合催化剂作为在溶剂,例如烃溶剂中的溶液或悬浮液,或在稀释剂如烷烃例如异戊烷或正己烷等中的浆料形式,或在惰性气体如氮气中(干燥催化剂)而进料至反应器。第一催化剂和第二催化剂为相

同类型,也就是典型地布置催化剂进料系统用于与在溶剂中的溶液或悬浮液或在稀释剂中的浆料;在惰性气体中的催化剂(干燥催化剂)之一一起使用。当第一催化剂作为溶液、悬浮液或浆料进料时,第二催化剂也分别作为溶液、悬浮液或浆料进料。类似地,当第一催化剂作为在惰性气体中的催化剂进料时,第二催化剂也作为在惰性气体中的催化剂进料。

[0026] 以前已详细研究了保留在反应器中的催化剂的失活。这些研究的实例见于US 6949612、US 20050059784、WO 2004060931、US 5747612、US 5442019、US 5672665、US 5753786。这些现有技术文献都没有提到痕量不相容的催化剂的作用和第一活性催化剂甚至在强烈吹洗之后保留在催化剂进料系统中的可能性。

[0027] US5672666描述了用于从齐格勒纳塔催化剂转换至茂金属催化剂的方法,其中将失活剂引入反应器并且吹洗反应器,然后引入茂金属催化剂。US 5672666提及在引入茂金属催化剂之前除去基本上全部活化性和/或清除性化合物,例如TEAL。US5672666进一步提及重要的是如果使用常规催化剂进料器系统,则需要其基本上不含任何残留的催化剂。

[0028] 本发明人出人意料地发现,使用通过吹洗清洁的常规催化剂进料器系统仅可以导致基本上不含残留的第一催化剂并且在密度、熔体指数和/或凝胶含量方面并不令人满意的系统。为了转换以获得还具有期望的低凝胶含量的聚烯烃,通过吹洗实现的基本上不含残留的催化剂的催化剂进料器是不足的,但是需要完全不含残留的催化剂的催化剂进料器。因此,本发明提供了将催化剂灭活剂引入催化剂进料系统中以使第一催化剂灭活,从而保证没有第一催化剂保留在催化剂进料系统中。随后将第二催化剂从催化剂进料系统引入反应器。US 5672666并没有提及可以通过将催化剂灭活剂引入催化剂进料器而使得催化剂进料器不含残留的催化剂。

[0029] 因此,在清洁催化剂进料器方面不需要涉及维护(开放催化剂进料器)并且使吹洗时间减少,允许更有效率地使用反应器(不必长时间留置反应器)。

[0030] 出于本专利说明书和所附的权利要求书的目的,可互换地使用术语“催化剂”和“催化剂体系”。

[0031] 聚合

[0032] 第一聚合反应和第二聚合反应可以为一种或多种 α -烯烃单体的连续聚合,所述 α -烯烃单体的至少一种为乙烯或丙烯。优选的 α -烯烃单体例如包括具有4至8个碳原子的 α -烯烃。然而,如果需要的话可以使用少量具有多于8个碳原子,例如9至18个碳原子的 α -烯烃单体,例如共轭二烯。因此可生产乙烯或丙烯的均聚物或者乙烯和/或丙烯与具有4至8个 α -烯烃单体的多个 α -烯烃单体之一的共聚物。优选的 α -烯烃单体包括,但不限于,丁-1-烯、异丁烯、戊-1-烯、己-1-烯、己二烯、异戊二烯、苯乙烯、4-甲基戊-1-烯、辛-1-烯和丁二烯。可以与乙烯和/或丙烯单体共聚的、或可被用作具有4至8个 α -烯烃单体的 α -烯烃单体的部分替代的、具有多于8个碳原子的 α -烯烃单体的实例包括,但不限于癸-1-烯和亚乙基降冰片烯。

[0033] 当将本发明的方法用于乙烯和/或丙烯与 α -烯烃单体的共聚时,优选将乙烯和/或丙烯用作共聚物的主要组分。例如,存在于共聚物中的乙烯和/或丙烯的量为至少65重量%,例如至少70重量%,例如至少80重量%,例如至少90重量%,例如至少95重量%,例如至少98重量%或例如99重量%,基于总共聚物计。

[0034] “一种或多种 α -烯烃的连续聚合”或“聚烯烃的连续制备”在本文中意指将一种或多种 α -烯烃单体(其中至少一种为乙烯或丙烯)进料至反应器并且将因此产生的聚烯烃

(半)连续地通过连接至反应器的聚合物卸料系统取出。

[0035] 一种或多种 α -烯烃单体的连续聚合将会产生颗粒形式的聚烯烃,在本文中也被称为“聚烯烃”。可以产生的聚烯烃的实例包括多种聚合物,例如聚乙烯,例如线型低密度聚乙烯(LLDPE),其例如可以从乙烯和丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯或己-1-烯制备;高密度聚乙烯(HDPE),其例如可以从乙烯或从乙烯与小部分的具有4至8个碳原子的 α -烯烃单体,例如丁-1-烯,戊-1-烯、己-1-烯或4-甲基戊-1-烯制备。其它实例包括,但不限于,塑性体、弹性体、中密度聚乙烯、聚丙烯均聚物和聚丙烯共聚物,包括无规共聚物和嵌段或多嵌段共聚物和乙烯丙烯橡胶(EPR)。在一些实例中,丙烯无规共聚物可以包含至多5重量%的乙烯。

[0036] 优选地,在本发明的方法中,第一聚合和/或第二聚合方法产生聚乙烯,更优选线型低密度聚乙烯或高密度聚乙烯;或聚丙烯均聚物或丙烯无规共聚物。

[0037] 流化床

[0038] 可以将本发明的方法用于任意聚合方法,如气相聚合方法、液相聚合方法和固相聚合方法。

[0039] 例如,可以将本发明的方法用于在气相反应器中的任意气相聚合方法。气相反应器可以为适合于气相聚合的任意反应器并且可以例如立式、卧式机械搅拌反应器或流化床反应器。优选为流化床反应器中的气相聚合方法。在用于从单体生产聚合物典型的连续气体流化床聚合方法中,在催化剂存在下在反应条件下使包括单体的气态料流通过流化床反应器。

[0040] 气体流化床聚合装置通常使用连续气体循环。在所述循环的一部分中,在反应器中通过聚合的热加热循环气体料流。该热主要在循环的另一部分中通过反应器外部的冷却系统移除。在一个实施方案中,冷却循环气体料流以形成气体和液体相混合物,然后将其引入反应器。从反应器取出聚合物产物。对于气相方法的详细描述,参见通过引用完全并入本文中的美国专利号4,543,399和4,588,790。

[0041] 使用流化床聚合方法与其它聚合方法相比大量降低能量要求并且最重要的是降低运行这样的聚合方法所需要的资本投资。在优选的实施方案中,在本发明的方法期间将流化床保持在流化条件。

[0042] 存在许多类型的流化床反应器,其中泡罩型流化床反应器、循环流化床反应器、环形流化床反应器、多区流化床反应器和闪蒸反应器。

[0043] 本文中所使用的“流化床”意指固体/流体混合物中的一定量的固体颗粒(在该情况下优选固体催化剂或单体所连接的固体催化剂)起流体的作用。这可以通过在适当的条件下放置所述一定量的固体颗粒,例如通过将流体以足够高的速度引导经过固体颗粒以将所述固体颗粒悬浮并且导致它们表现为流体而得以实现。

[0044] 将流化床用于生产聚烯烃的方法的实例公开于美国专利号4,882,400中。将流化床用于生产聚烯烃的方法的其它实例例如描述于美国专利号3,709,853;4,003,712;4,011,382;4,302,566;4,543,399;4,882,400;5,352,749;5,541,270;7,122,607和7,300,987。流化床反应器(FBR)的底部可以例如包括连接至用于反应组合物(如乙烯、氮气(N₂)、氢气(H₂)、共聚单体、催化剂改性剂)的进料器的入口。在分配板上方的反应器中的中间区域包括用于可以与氮气(N₂)组合进料至反应器的聚合催化剂的入口。反应器的中间区域还包括到产物排放罐的出口。反应器的顶部区域包括用于顶部再循环料流的出口,其中用于

顶部再循环料流的出口连接至压缩机的入口。压缩机包括用于经压缩的流体的出口和压缩机的出口连接至冷却单元的用于经压缩的流体的入口。冷却单元包括用于提供底部再循环料流的出口,所述冷却单元的出口连接至在反应器底部处的入口。

[0045] 催化剂

[0046] 虽然在优选的实施方案中,本发明的方法具体提出了传统齐格勒纳塔催化剂和茂金属催化剂之间的转换,但是在本发明的范围内的是,本发明的方法将会适用于不相容的催化剂之间的任意转换。例如,传统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茂金属催化剂之间的转换或者甚至传统齐格勒纳塔钛催化剂到齐格勒纳塔钒催化剂之间的转换。本发明考虑的是不相容的催化剂之间的转换方向不受限制,然而优选的是本发明的方法从与茂金属催化剂不相容的任意其它催化剂转换。

[0047] 齐格勒纳塔催化剂

[0048] 传统齐格勒纳塔催化剂典型地在本领域中包括过渡金属卤化物,如钛或钒卤化物,和第1、2或3族的金属的有机金属化合物,典型地三烷基铝化合物,其起过渡金属卤化物的活化剂的作用。一些齐格勒纳塔催化剂体系引入内部电子供体,其配位至烷基铝或过渡金属。可以将过渡金属卤化物负载在卤化镁上或与其配位。也可以将该活性齐格勒纳塔催化剂浸渍至无机载体如二氧化硅或氧化铝上。出于本专利说明书的目的,例如描述于通过引用并入本文中的美国专利号4,460,755中的铬茂催化剂也被认为是传统齐格勒纳塔催化剂。对于传统齐格勒纳塔催化剂的更多细节,例如参见美国专利号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,通过引用将其全部并入本文。

[0049] 优选地,齐格勒纳塔催化剂为通过包括以下步骤制得的催化剂:

[0050] i. 使具有羟基基团的脱水载体与具有通式 MgR^1R^2 的镁化合物接触,其中 R^1 和 R^2 相同或不同,并独立地选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基;ii. 使在步骤(i)中获得的产物与改性化合物(I)、(II)和(III)接触,其中:

[0051] (I)为选自以下的至少一种化合物:羧酸、羧酸酯、酮、酰卤、醛和醇;

[0052] (II)为具有通式 $R^{11}_f(R^{12}O)_gSiX_h$ 的化合物,其中f、g和h各自为0至4的整数并且f、g和h的总和等于4,条件是当h等于4时则改性化合物(I)不是醇,Si为硅原子,0为氧原子,X为卤原子以及 R^{11} 和 R^{12} 相同或不同并且独立地选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基;

[0053] (III)为具有通式 $(R^{13}O)_4M$ 的化合物,其中M为钛原子、锆原子或钒原子,0为氧原子,和 R^{13} 选自烷基、烯基、二烯基、芳基、烷芳基、烯基芳基和二烯基芳基;和

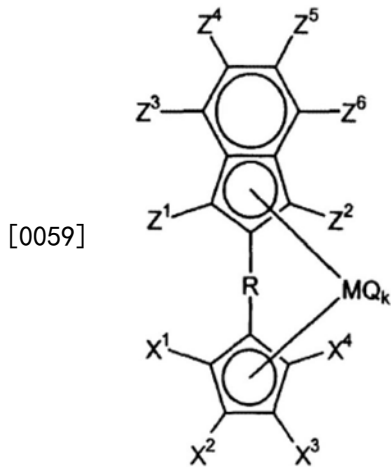
[0054] iii. 使在步骤(ii)中获得的产物与具有通式 TiX_4 的卤化钛化合物接触,其中Ti为钛原子和X为卤原子。

[0055] 这样齐格勒纳塔催化剂的细节描述于W02012/069157中,通过引用将其并入本文。

[0056] 茂金属催化剂

[0057] 茂金属催化剂是公知的。例如,E.G.Ijpeji et al.,A Suzuki coupling based route to 2,2'-bis(2-indenyl)biphenyl derivatives,J.Org.Chem.,2002,67,167描述了许多用于制备桥连的双(茚基)配体的方法。

[0058] 茂金属催化剂优选为以下通式I的茂金属催化剂



式 I

[0060] 其中

[0061] M为过渡金属,其选自镧系元素和来自元素周期表第3、4、5或6族的金属;M优选选自Ti、Zr和Hf,其中最优选Zr。

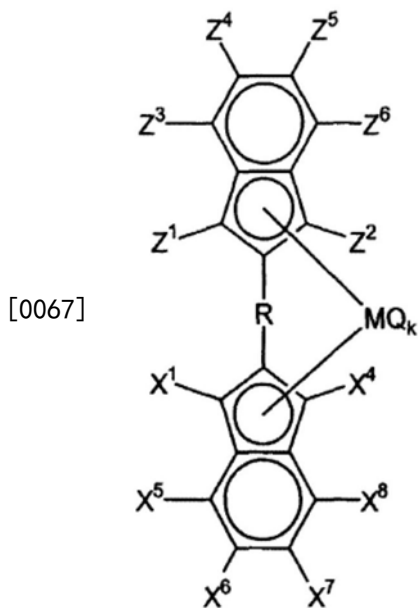
[0062] Q为到M的阴离子配体,

[0063] k表示阴离子配体Q的数量并且等于M的价态减二除以阴离子型Q配体的价态

[0064] R为烃桥连基团,如烷基。R优选包含至少一个在2位键合至茚基的sp²杂化的碳原子,

[0065] Z和X为取代基。

[0066] 在另一个优选的实施方案中,茂金属催化剂具有以下通式II



式 II

[0068] 其中:

[0069] M为过渡金属,其选自镧系元素和来自元素周期表第3、4、5或6族的金属;M优选选自Ti、Zr和Hf,其中最优选Zr。

[0070] Q为到M的阴离子配体,

[0071] k表示阴离子配体Q的数量并且等于M的价态减二除以阴离子型Q配体的价态

[0072] R为烃桥连基团,如烷基。R优选包含至少一个在2位键合至茚基的sp²杂化的碳原子。

[0073] Z和X为取代基。

[0074] 上述通式I和II的茂金属催化剂中的桥连基团R优选包含至少一个芳基。例如所述芳基可以为单芳基如亚苯基或亚萘基,或联芳基如亚联苯基或联萘基。优选地,桥连基团R表示芳基,优选R表示亚苯基或亚联苯基。桥连基团R经由sp²杂化碳原子连接至茚基,例如亚苯基可以经由1和2位连接,亚联苯基可以经由2和2'位连接,亚萘基可以经由2和3位连接,联萘基可以经由2和2'位连接。优选地,R表示经由1和2位连接至茚基的亚苯基。R可以为2,2'-亚联苯基。

[0075] 上述式I和II中的取代基X可以各自分别为氢或具有1-20个碳原子的烃基(例如烷基、芳基、芳基烷基)。烷基的实例为甲基、乙基、丙基、丁基、己基和癸基。芳基的实例是苯基、均三甲苯基、甲苯基和异丙苯基。芳基烷基的实例是苜基、五甲基苜基、二甲苯基、苯乙烯基和三苯甲基。其它取代基的实例是卤素,例如氯、溴、氟和碘,甲氧基、乙氧基和苯氧基。同样,两个相邻的烃基团可以在环体系中彼此连接。X还可以为取代基,其代替碳和/或氢或者除了碳和/或氢以外可以包括一个或多个来自元素周期表第14、15或16族的杂原子。这样的含杂原子的取代基的实例为烷基硫基(如MeS-、PhS-、正丁基-S-)、胺(如Me₂N-、正丁基-N-)、含Si或B的基团(如Me₃Si-或Et₂B-)或含P基团(如Me₂P-或Ph₂P-)。

[0076] 优选地,X取代基为氢。

[0077] 上述式I和II中的取代基Z可以各自单独地为如上文对取代基X定义的取代基。Z₁和Z₂取代基可以与X₁和X₄取代基一起形成第二桥,其连接茚基化合物中的环戊二烯基与茚基。

[0078] 用于本发明中的茂金属催化剂的实例为[邻-双(4-苯基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[邻-双(5-苯基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[邻-双(2-茚基)苯]二氯化锆、[邻-双(2-茚基)苯]二氯化铪、[邻-双(1-甲基-2-茚基)-苯]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-二甲基甲硅烷基-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-二苯基甲硅烷基-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-(1,2-苯二基)-1,1'-(1,2-乙二基)-双(茚)]二氯化锆、[2,2'-双(2-茚基)联苯基]二氯化锆和[2,2'-双(2-茚基)联苯基]二氯化铪。

[0079] 茂金属催化剂优选包含锆作为金属基团M。催化剂组合物中的锆量优选在0.02-1重量%,优选0.15-0.30重量%的范围内,基于催化剂组合物计。

[0080] 可以将茂金属催化剂任选地与催化剂活化剂和任选的改性剂负载在载体上。第二催化剂优选为包括载体的茂金属催化剂组合物,其含有茂金属催化剂、催化剂活化剂和改性剂,如通过引用并入本文中的EP2610269中所描述。这样的催化剂组合物的有利之处在于减少了反应器结垢。已观察到在使用常规催化剂进料器时,这样的催化剂组合物对胶凝问题特别敏感。

[0081] 本文中所使用的术语“催化剂活化剂”将被理解为可以活化单位点催化剂从而能够聚合单体,尤其是烯烃的任意化合物。优选地,催化剂活化剂为铝氧烷、全氟苯基硼烷和/或全氟苯基硼酸盐,优选铝氧烷,更优选甲基铝氧烷和/或改性的甲基铝氧烷。

[0082] 本发明的催化剂组合物中的载体可以为有机或无机材料并且优选是多孔的。有机材料的实例为交联的或官能化的聚苯乙烯、PVC、交联的聚乙烯。无机材料的实例为二氧化硅,氧化铝,二氧化硅-氧化铝,无机氯化物如MgCl₂,滑石和沸石。可以使用这些载体的两种或更多种的混合物。载体的优选的粒度为1至120微米,优选20至80微米并且优选的平均粒

度为40至50微米。优选的载体为二氧化硅。载体的孔体积优选为0.5至3cm³/g。载体材料的优选的表面积在50至500m²/g范围内。优选将用于本发明中的二氧化硅脱水,然后用于制备催化剂组合物。

[0083] 铬催化剂

[0084] 含铬的催化剂或铬催化剂是本领域公知的。铬催化剂的优选的实例为负载在二氧化硅上的铬催化剂。催化剂可以包含其它金属化合物如Ti、Mg、Al化合物。

[0085] 铬催化剂的实例为负载在二氧化硅上的氧化铬催化剂,将其用Ti烷氧化物化合物例如丁氧基钛改性,并且在高温活化。这样的铬催化剂详细地描述于W02013/186025中,在此通过引用将其并入。

[0086] 铬催化剂的另一实例为基于甲硅烷基铬酸酯(例如双(三苯基甲硅烷基)铬酸酯)的催化剂,其吸附在二氧化硅载体上并且用烯丙基铝化合物活化。这样的铬催化剂详细地描述于W02014/095481中,在此通过引用将其并入。

[0087] 步骤(a)

[0088] 可以以各种方式完成中断步骤。中断步骤的实例描述于欧洲专利申请14199685.0中。

[0089] 随后,将催化剂进料系统从反应器断开并且从催化剂进料系统清空第一催化剂,也就是从催化剂进料系统倾倒入第一催化剂。在步骤(a)中,并非可以从催化剂进料系统除去所有的第一催化剂。如下文所述,在步骤(c)中使保留的第一催化剂失活。

[0090] 步骤(b)

[0091] 在步骤(b)中,为了基本上(优选全部)终止反应器内的聚合反应,使用聚合抑制剂或“催化剂灭活剂”,其优选包括至少一种不可逆的催化剂灭活剂。出于本专利说明书的目的,“催化剂灭活剂”并不包括可能在正常聚合条件下污染单体或共聚单体进料料流的少部分的催化剂灭活剂(例如内烯烃)。引入催化剂灭活剂以使第一催化剂基本上失活。本文中的术语“基本上失活”被理解为意指催化剂生产率降低至少80%,优选至少90%。优选地,催化剂生产率降低约100%,也就是使催化剂完全失活。

[0092] 催化剂灭活剂

[0093] 存在两种一般类型的聚合抑制剂。首先,可以用于本发明的方法的步骤(b)或步骤(c)中的可逆催化剂灭活剂为诸如,但不限于例如以下的那些: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,烯烃和丁二烯。可逆的催化剂灭活剂典型地起始将催化剂活性和聚合抑制一段时间,但是并非不可逆地使催化剂失活。事实上,在正常聚合条件下一段时间之后,催化剂再活化并且聚合将会继续。还可以以组合方式使用两种或更多种不可逆的催化剂灭活剂。

[0094] 可以以任意组合或在本发明的方法中的引入顺序使用这些可逆的催化剂灭活剂。

[0095] 其次,存在不可逆的催化剂灭活剂,这些灭活剂使催化剂聚合烯烃的能力不可逆地失活。

[0096] 在本发明的一些实施方案中,可以使用一种或多种已知的不可逆催化剂灭活剂,例如氧气,水(H₂O),醇,二醇,酚,醚,羰基化合物如酮,醛,羧酸,酯,脂肪酸,炔如乙炔,腈,亚硝酸化合物,吡啶,吡咯,硫化羰(COS)和硫醇。也可以将胺如环己胺用作不可逆催化剂灭活剂。

- [0097] 可以以任意组合或在本发明的方法中的引入顺序使用这些不可逆催化剂灭活剂。
- [0098] 优选地,在步骤b)将环己胺用作不可逆催化剂灭活剂。在本发明的一些实施方案中,仅将环己胺用作不可逆催化剂灭活剂。在本发明的其它实施方案中,与另外的可逆或不可逆催化剂灭活剂组合使用环己胺。
- [0099] 不超出本发明的范围的是,可以组合这些可逆和不可逆催化剂灭活剂的一种或多种的混合物,然后引入反应器中,然而,本领域普通技术人员将会认识到,这些灭活剂的一些可以彼此反应并且因此更好的是单独引入。
- [0100] 在步骤(b)中使用可逆催化剂灭活剂降低了在进行本发明的方法的反应器中发生成片和/或结垢的可能性,在所述反应器内采用第一催化剂发生聚合。所使用的可逆催化剂灭活剂的量取决于反应器的尺寸和反应器中的催化剂和助催化剂的量和类型。优选地,可以例如以基于催化剂过渡金属组分的总克原子的量使用本发明的可逆催化剂灭活剂。然而,在与第一催化剂一起使用任意活化剂或助催化剂并且这样的活化剂或助催化剂能够与第二催化剂反应时,可以例如以基于催化剂过渡金属组分和任意活化剂的总克原子的量使用可逆催化剂灭活剂。
- [0101] 在一些实施方案中,以大于1摩尔当量,优选大于2摩尔当量的量使用反应器的可逆灭活剂,基于反应器中的催化剂的总克原子过渡金属计。
- [0102] 在一些实施方案中,一旦已将可逆催化剂灭活剂引入反应器,则经过约5分钟至24小时,优选1至12小时,更优选1至6小时且最优选1至2小时的时间段之后才引入不可逆催化剂灭活剂。让该时间流逝意味着将“反应器”置于“搁置”。持续时间可以取决于催化剂的性质和量以及反应器的体积。在气相反应器中存在种子床,其在聚合物的尺寸和量方面典型地非常大。因此,需要充分的时间段以允许可逆催化剂灭活剂遍及反应器分散,特别是遍及反应器内的任意聚合物产品。
- [0103] 在优选的实施方案中,引入反应器的不可逆催化剂灭活剂的量在不可逆催化剂灭活剂比反应器中的催化剂和任意活化剂的总金属为0.1至1000摩尔比例范围内,优选0.1至100,更优选约1至约10,甚至更优选约1至约5且最优选大于约1至小于约2。然而,当将任意活化剂或助催化剂与第一催化剂一起使用并且这样的活化剂或助催化剂能够与第二催化剂反应时,可以以基于催化剂过渡金属组分和任意活化剂的总克原子的量使用不可逆催化剂灭活剂。在另一实施方案中,可以使活性第一催化剂的全部完全失活必需的100%至125%范围内的量使用不可逆催化剂灭活剂。这允许在引入第二不相容的催化剂之前使第一催化剂基本上失活(从而其也可以优选本身并不是反应性的)。这也允许避免过量的不可逆灭活剂,其可以保留在反应器中并且使第二不相容的催化剂在其注入反应器中时部分或全部失活。
- [0104] 待添加的不可逆催化剂灭活剂的量可以基于反应器的静态的测量来确定。
- [0105] 在又一实施方案中,一旦已将不可逆催化剂灭活剂引入反应器,则经过约5分钟至24小时,优选约1小时至约12小时,更优选1小时至6小时且最优选约1小时至2小时的时间段之后才继续转换过程。再一次地,暴露的持续时间是出于对可逆催化剂灭活剂所述的相同原因。
- [0106] 步骤(b2)
- [0107] 典型地,在本发明的方法中重要的是,反应器中基本上不含杂质,特别是不可逆催

化剂灭活剂,其可以在将第二催化剂引入反应器时使其失活。因此,在一些实施方案中,可以将有机金属化合物引入反应器,其能够与不可逆催化剂灭活剂反应。

[0108] 该步骤详细描述于欧洲专利申请14199685.0中第28页第35行-第29页第24行作为步骤(b2)。

[0109] 步骤(b3)

[0110] 在采用第一不相容的催化剂聚合期间,气体在反应器内积聚,其来源于当第一催化剂特别为齐格勒纳塔催化剂时的电子给体。这些气体典型地对第一催化剂,特别是对第二不相容的催化剂是有毒的。对于传统齐格勒纳塔催化剂,这些气体包括例如四氢呋喃(THF)、乙醇、苯甲酸乙酯等。同样,引入可逆和不可逆催化剂灭活剂也产生可能对任意聚合方法有害的副产物。

[0111] 因此,在引入第二不相容的催化剂之前,使反应器内容物经受本领域中公认为压力吹洗的那些。典型地,将所述程序在本发明的方法中用于处理任意空气/水分敏感性物质,以除去、吹洗或减少例如催化剂灭活剂及其副产物和反应物至较低水平。该步骤详细描述于欧洲专利申请14199685.0中第29页第26行-第30页第32行作为步骤(b3)。

[0112] 步骤(b4)

[0113] 优选地,在步骤(b3)之后并且在步骤(c)之前,引入连续性助剂。该步骤详细描述于欧洲专利申请14199685.0中第30页第34行-第31页第24行作为步骤(b4)。

[0114] 步骤(c)

[0115] 在步骤(c)中,将第二催化剂灭活剂引入催化剂进料系统以使催化剂进料系统中的第一催化剂基本上(优选完全)失活。

[0116] 合适的第二催化剂灭活剂的实例与关于用于步骤(b)中的第一催化剂灭活剂所描述的催化剂灭活剂相同。第一催化剂的实例的描述在本文中被理解为也是对第二催化剂进行的。

[0117] 第二催化剂灭活剂可以与第一催化剂灭活剂相同或不同。

[0118] 作为第二催化剂灭活剂,可以使用可逆催化剂灭活剂和/或不可逆催化剂灭活剂。

[0119] 优选地,第二催化剂灭活剂是空气、潮湿氮气(氮气中至多5重量%的水)、CO₂或CO,更优选空气或潮湿氮气。

[0120] 用于催化剂进料系统中的第二催化剂灭活剂的量原则上并不限于任意具体范围。因为在将第二催化剂灭活剂引入催化剂进料系统期间,催化剂进料系统并未连接至任意回收系统或反应器,所以如果在将催化剂进料系统中的催化剂灭活之后充分吹洗催化剂进料系统,则第二催化剂灭活剂并不会终结(end up)在反应器中。

[0121] 然而优选地,将用于步骤(c)中的催化剂灭活剂的量调节为充分的,但是其将会允许较短的吹洗时间。用于步骤(c)中的催化剂灭活剂的量可以为上文关于步骤(b)所描述的量。

[0122] 步骤(c1)

[0123] 在停止引入第二催化剂灭活剂之后,在引入第二催化剂之前,使得催化剂进料系统基本上不含第二催化剂灭活剂。因此,将催化剂进料系统用惰性气体,优选氮气吹洗。

[0124] 步骤(c2)

[0125] 优选地,本发明的方法进一步包括将第二催化剂引入催化剂进料系统以通过第二

催化剂与第二催化剂灭活剂的反应除去任何保留的第二催化剂灭活剂,随后从催化剂进料系统清空第二催化剂灭活剂的步骤。

[0126] 该步骤在本领域中也称为“初始化”并且保证了催化剂进料系统不含使在第二聚合反应期间使用的第二催化剂失活的第二催化剂灭活剂。

[0127] 步骤(d)

[0128] 随后,向催化剂进料系统装入第二催化剂。

[0129] 步骤(e)

[0130] 随后,在反应条件下将第二催化剂从催化剂进料系统引入反应器。开始第二聚合反应。

[0131] 尽管出于阐释的目的已详细描述了本发明,要理解的是这样的细节仅出于所述目的并且本领域技术人员在不脱离如权利要求中所限定的本发明的精神和范围的情况下可以作出变型。

[0132] 进一步要注意的是,本发明涉及本文中描述的特征的所有可能的组合,优选尤其是存在于权利要求中的特征的那些组合。

[0133] 进一步要注意的是,术语“包括”并不排除存在其它要素。然而,还要理解的是,对包括某些组分的产物的描述也公开了由这些组分组成的产物。类似地,还要理解的是对包括某些步骤的方法的描述也公开了由这些步骤组成的方法。

[0134] 现在借助于以下实施例阐明本发明,然而本发明不限于此。

实施例

[0135] 在具有45cm内径和140cm反应区高度的连续气相流化床反应器中进行聚合。将反应区中的聚合物颗粒床通过再循环料流保持在流化状态,所述再循环料流起流化介质以及用于吸收在反应区内产生的放热的热的散热剂的作用。将反应器保持在约87°C的恒定温度和约21.7巴的恒定压力。将乙烯和己烯作为原料用于聚合。这些原料形成补充料流。

[0136] 茂金属催化剂组合物包含联苯基(2-茛基)₂ZrCl₂作为催化剂组分。

[0137] 所使用的齐格勒纳塔催化剂描述于下文。

[0138] 使用经纯化的氮气作为载气将固体催化剂组合物从催化剂进料系统直接注入流化床的反应区。调节注射速率以维持约12kg/hr的恒定生产速率。将产生的聚合物从反应区半连续地经由一系列阀排放至固定体积室。吹洗由此获得的产物以除去任意挥发性烃,然后将其用加湿的氮气处理,以使任何痕量的残留催化剂组合物失活。通过以下测试方法测定聚合物的性质:

[0139] 表1

[0140]	熔体指数	ASTM D-1238 - 条件 E (190℃, 2.16 kg)
	密度	ASTM D-1505
	堆密度	将树脂倒入 400 cc 的固定体积圆筒。将堆密度测量为树脂的重量除以 400 cc 以给出以 g/cc 计的值。
	平均粒度	通过测定在一系列美国标准筛上收集的材料的重量并且测定基于所使用的筛系列的重均粒度来测定粒度。
	细度	将细度定义为通过 120 目标准筛的总分布的百分比。这具有等于 120 微米的粒度。

[0141] 在催化剂进料系统中从使用齐格勒纳塔催化剂到茂金属催化剂的聚合进行转换。

[0142] 通过将氯化钛、氯化镁和四氢呋喃 (THF) 络合物浸渍到来自 THF 的溶液的二氧化硅载体中来制备齐格勒纳塔催化剂。首先将二氧化硅在 600℃ 脱水以除去水, 并且用三乙基铝化学处理以进一步除去剩余的水。通过添加三正己基铝 (TnHAL) 和二乙基氯化铝 (DEAC) 在异戊烷中的溶液处理催化剂并且干燥以变成最终的齐格勒纳塔催化剂。最终的催化剂具有 1% 的钛含量和 0.42 的 DEAC/THF 摩尔比和 0.28 的 TnHAL/THF 比例。

[0143] 待用于以下实施例中的茂金属催化剂如下制得:

[0144] 实施例 1. 本发明的催化剂组合物的大规模制备

[0145] 在室温将 0.595kg 二苯基 (2-茛基) $zrCl_2$ 添加至 36.968kg 的 30% 甲基铝氧烷溶液 (Al 含量为 13.58 重量%) 并且搅拌 30 分钟以形成经活化的茂金属。将约 172kg 干燥的甲苯添加至 43kg 二氧化硅 955 以形成二氧化硅浆料。在约 30℃ 将经活化的茂金属在搅拌下添加至二氧化硅浆料。在添加经活化的茂金属之后, 温度升高至 50℃。于 50℃ 在 2 小时之后添加全部的改性剂 F (表 5)。在添加之后将混合物在 50℃ 保持 1 小时。然后将反应温度降低至 30℃。通过过滤除去甲苯并且通过将温度升高至 55℃ 并且使用热氮气流干燥获得的催化剂组合物。用于本实验中的 Al/Zr 比例为大约 150。

[0146] 表 5

[0147]	改性剂 F	在室温, 将 0.114 kg 的净三异丁基铝缓慢添加至 0.057kg 环己胺在 9.7kg 干燥的甲苯中的溶液。
--------	-------	--

[0148] 获得的催化剂组合物具有如目视评判的优异流动性。

[0149] 参比实验 1

[0150] 向装置反应器装入 45 千克线型低密度聚乙烯的“种子床”, 所述线型低密度聚乙烯具有 1.0 的熔体指数和 918kg/m³ 的密度, 先前在另一反应器中通过使用茂金属催化剂共聚乙烯和己烯-1 生产。

[0151] 通过在茂金属催化剂进料前约一小时以 0.12kg/h 进料速率在 85℃ 反应器温度, 8.5 巴的乙烯分压和 0.115 的 C6/C2 进料 TIBAL 胺开始聚合。

[0152] 密度和熔体指数 (MI) 随着时间的进展显示如从中试装置反应器连续产生的典型的稳定性并且每两小时进行分析。所产生的树脂的密度为约 918kg/m³ 并且熔体指数为约 1.0。

[0153] 上述催化剂在上述方法条件下产生具有根据以下方法的小于40ppm凝胶含量(总缺陷面积)的期望的产物:

[0154] 方法

[0155] 通过挤出机制得膜并且用来自Optical Control Systems GmbH(OCS)的检测器视察所述膜。所述OCS设备测量缺陷。

[0156] 所使用的设备由Optical Control Systems GmbH(OCS) Model ME-20挤出机和OCS Model CR-8流延膜系统和OCS Model FSA-100凝胶计数器组成。所述ME-20挤出机由具有3/1压缩比和25/1L/D的3/4”标准螺杆组成。其包括进料区、压缩区和计量区。挤出机利用全固态控制,螺杆的变频AC驱动,5个加热区(包括3个用于机筒、1个用于熔化温度和压力测量区和1个用于模头)。模头为“鱼尾”设计的150mm固定唇形模头,具有约5mm的模头间隙。

[0157] 将膜的总缺陷面积(TDA)定义为:

[0158] • $TDA(ppm) = \text{总缺陷面积}(mm^2) / \text{检测面积}(m^2)$

[0159] 将凝胶尺寸(μm)分级为

[0160] • 0-300

[0161] • 300-600

[0162] • 600-1000

[0163] • 1000-1200

[0164] • >1200

[0165] 因此可以得出的结论是通过使用茂金属催化剂共聚可以获得令人满意的共聚物。

[0166] 参比实验2

[0167] 在参比实验1之后,将催化剂进料器从反应器断开并且装入齐格勒纳塔催化剂,用于将催化剂进料器用齐格勒纳塔催化剂污染,然后倾倒和用氮气强力吹洗。

[0168] 将氮气吹洗连续进行约三小时。一旦完成吹洗,通过将150g茂金属催化剂装入催化剂进料器,然后在催化剂储槽或罐内强力混合来完成采用所述催化剂的初始化;不旋转的组件邻近计量盘。

[0169] 在混合一小时之后,倾倒用于初始化的茂金属催化剂以冲洗整个进料器系统,所述系统包括计量盘;计量盘与不旋转的组件之间的接触面、驱动轴、拾取段;和注射管。

[0170] 一旦完成,经由纯化的氮气进行催化剂进料器的强力吹洗,意在除去任何保留的“被污染的”茂金属催化剂。使用茂金属催化剂将催化剂进料器的初始化和吹洗的上述程序重复三次。随后,将300g茂金属催化剂装入催化剂进料器。

[0171] 连接反应器和催化剂进料系统并且将茂金属催化剂引入反应器。在四个小时的聚合内,反应器立即拾取。没有观察到生产速率方面的突然增加,也没有在测量的密度或熔体指数方面的任何改变。

[0172] 因为反应器中不存在来自使用齐格勒纳塔催化剂的先前的聚合的游离THF,所以对熔体指数和密度的树脂性质的发展没有影响。

[0173] 在测量的密度和熔体指数方面分析合规(on-spec)的粉末的凝胶含量(TDA)并且发现远远超过平均20,000ppm。

[0174] 这样的过量的凝胶量并不是预期的,因为反应器并不具有引入其中的任意齐格勒纳塔催化剂并且在将齐格勒纳塔催化剂仅引入催化剂进料系统之后将催化剂进料系统强

力吹洗和用茂金属催化剂初始化。

[0175] 参比实验3

[0176] 在参比实验2之后,以与参比实验2相同的方式进行采用茂金属催化剂的初始化和冲洗。随后向催化剂进料器装填320g茂金属催化剂。

[0177] 意料之中地,反应器在两小时的聚合内立即拾取,而在测量的密度或熔体指数方面没有与参比实验1的任何改变。

[0178] 因为反应器中不存在来自使用齐格勒纳塔催化剂的之前的聚合的游离THF,所以对熔体指数和密度的树脂性质的发展没有影响。

[0179] 仍然在测量的密度和熔体指数方面分析合规(on-spec)的粉末的凝胶含量(TDA)并且发现远远超过平均10,500ppm。

[0180] 这样的过量的凝胶量并不是预期的,因为反应器并不具有引入其中的任意齐格勒纳塔催化剂并且在将齐格勒纳塔催化剂仅引入催化剂进料系统之后将催化剂进料系统强力吹洗和用茂金属催化剂初始化。

[0181] 大部分观察到的凝胶是非常高分子量的凝胶。将反应器打开、清洁并且重新放置种子床。

[0182] 实验4

[0183] 如实施例1中在相同的启动条件下进行将反应器用先前从茂金属催化剂制备的树脂装填和进料TIBAL胺的相同程序。

[0184] 在平均 $T=87^{\circ}\text{C}$ 和 $C6/C2=0.115$ 的随着时间的密度和熔体指数(MI)的进展显示如从中试装置反应器连续产生的典型的稳定性并且每两小时进行分析。密度为约 $918\text{kg}/\text{m}^3$ 并且熔体指数为约1.0。

[0185] 上述催化剂在上述方法条件下产生具有小于40ppm的凝胶含量(总缺陷面积)的期望的产物。在至少5个床周转之后,将催化剂进料系统从反应器断开。

[0186] 然后将茂金属催化剂从催化剂进料系统倒出。出于污染的目的,将与本文中提及的茂金属催化剂不相容的齐格勒纳塔催化剂引入催化剂进料系统。也将齐格勒纳塔催化剂从催化剂进料系统倒出。

[0187] 随后,将在氮气载体中的5.0重量%的水在流动吹洗下引入催化剂进料系统维持小于1小时。之后,将催化剂进料器用吹洗氮气吹洗小于半小时。一旦完成吹洗,通过将150g茂金属催化剂装入催化剂进料器,然后在催化剂储槽或罐内强烈混合(初始化)来完成用与本文中提及的常规齐格勒纳塔催化剂不相容的茂金属催化剂的初始化;不旋转的组件邻近计量盘。

[0188] 在小于1小时的混合之后,将用于初始化的“失活的”茂金属催化剂倒出以冲洗整个进料器系统,所述系统包括计量盘;计量盘与不旋转的组件之间的接触面、驱动轴、拾取段;和注射管。随后,将250g茂金属催化剂装入催化剂进料器并将催化剂进料系统与反应器重新连接。

[0189] 再一次地,上述催化剂在上述方法条件下产生具有连续小于40ppm的凝胶含量(总缺陷面积)的期望的产物。

[0190] 这表明通过在装入茂金属催化剂之前的催化剂进料器中的增湿的氮气使残留齐格勒纳塔催化剂失活,否则所产生的聚烯烃将会产生大量凝胶,如参比实验2和3中所经历。

[0191] 从上述实验2-4,可以得出的结论是

[0192] 该问题可以通过以下来解决:使用催化剂灭活剂使催化剂进料系统中的残留的齐格勒纳塔催化剂失活,之后装入茂金属催化剂和将茂金属催化剂引入反应器。