

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 162280

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 281882

⑤ IntCl⁵:
C08F 2/38
C08F 10/00

㉑ Data zgłoszenia: 18.10.1989

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

⑤④ Sposób ciągłej polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej w obecności retardera aktywności

CZYTELNI
OGÓLN

③① Pierwszeństwo:
27.04.1989,FR,8905846

⑦③ Uprawniony z patentu:
BP Chemicals Limited, Londyn, GB

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
29.10.1990 BUP 22/90

⑦④ Pełnomocnik:
PATPOL Spółka z o.o., Warszawa, PL

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.1993 WUP 09/93

- ⑤⑦ 1. Sposób ciągłej polimeryzacji w fazie gazowej jednej lub większej ilości α -olefin w reaktorze z fluidyzowanym i/lub mechanicznie mieszanym złożem obejmującym polimeryzację co najmniej jednej α -olefiny w obecności katalizatora na bazie metalu przejściowego należącego do IV, V lub VI grupy układu okresowego pierwiastków i retardera aktywności, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w sposób ciągły bardzo małą ilość retardera aktywności tak, aby stosunek molarowy ilości wprowadzonego retardera aktywności do ilości wprowadzanych α -olefin wynosił od 10^{-8} do 10^{-5} , przy czym retarder aktywności wprowadza się do reaktora z prędkością przepływu zmienną w czasie w odniesieniu do szybkości polimeryzacji lub w odniesieniu do zawartości metalu przejściowego w taki sposób, aby utrzymać zasadniczo stałą albo szybkość polimeryzacji, albo zawartość metalu przejściowego w wytworzonym polimerze.

PL 162280 B1

Sposób ciągłej polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej w obecności retardera aktywności

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłej polimeryzacji w fazie gazowej jednej lub większej ilości α -olefin w reaktorze z fluidyzowanym i/lub mechanicznie mieszanym złożem obejmującym polimeryzację co najmniej jednej α -olefiny w obecności katalizatora na bazie metalu przejściowego należącego do IV, V lub VI grupy układu okresowego pierwiastków i retardera aktywności, **znamienny tym**, że do reaktora wprowadza się w sposób ciągły bardzo małą ilość retardera aktywności tak, aby stosunek molowy ilości wprowadzonego retardera aktywności do ilości wprowadzanych α -olefin wynosił od 10^{-8} do 10^{-5} , przy czym retarder aktywności wprowadza się do reaktora z prędkością przepływu zmienną w czasie w odniesieniu do szybkości polimeryzacji lub w odniesieniu do zawartości metalu przejściowego w taki sposób, aby utrzymać zasadniczo stałą albo szybkość polimeryzacji, albo zawartość metalu przejściowego w wytworzonym polimerze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako retarder aktywności stosuje się inhibitor polimeryzacji lub związki będące donorami elektronów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się retarder aktywności w takiej ilości, aby stosunek molowy ilości wprowadzonego retardera aktywności do ilości wprowadzanych α -olefin wynosił 5×10^{-8} do 2×10^{-6} .

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się retarder aktywności w takiej ilości, aby stosunek molowy ilości wprowadzonego retardera aktywności do ilości wprowadzanych α -olefin wynosił 10^{-7} do 10^{-6} .

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłej polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej w obecności retardera aktywności. Bardziej szczegółowo, wynalazek dotyczy sposobu polimeryzacji w fazie gazowej α -olefin w reaktorze ze złożem fluidalnym i/lub mieszanym mechanicznie z użyciem katalizatora na bazie metalu przejściowego.

Znana jest metoda polimeryzowania w sposób ciągły jednego, lub większej ilości związków α -olefinowych, takich jak etylen lub propylen, w fazie gazowej w reaktorze ze złożem fluidalnym i/lub mieszanym mechanicznie, w obecności katalizatora na bazie metalu przejściowego należącego do grupy IV, V lub VI układu okresowego pierwiastków, w szczególności w obecności katalizatora typu Ziegler-Natta lub katalizatora na bazie tlenku chromu. Częstki polimeru utrzymuje się w procesie formowania w stanie fluidalnym lub miesza się je w gazowej mieszaninie reakcyjnej zawierającej związek α -olefinowy lub α -olefiny, które są wprowadzane do reaktora w sposób ciągły. Katalizator jest wprowadzany do reaktora w sposób ciągły lub okresowo, podczas gdy polimer tworzący złożo fluidalne i/lub mieszane mechanicznie jest usuwany z reaktora albo w sposób ciągły, albo okresowy. Ciepło wywiązujące się podczas reakcji polimeryzacji jest odprowadzane zasadniczo przez gazową mieszaninę reakcyjną, którą przeprowadza się przez urządzenie do przenoszenia ciepła przed zawróceniem do reaktora.

Zaobserwowano, że gdy proces polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej prowadzi się w obecności katalizatora o wysokiej aktywności, wtedy małe odchylenia w przebiegu polimeryzacji, powstające np. w wyniku nieznacznych fluktuacji w jakości katalizatora lub α -olefin użytych w reakcji, mogą spowodować zmiany w zachowaniu się i aktywności katalitycznej cząstek polimeru w procesie tworzenia się ich w złożu. Wiadomo, że takie małe odchylenia mają szczególnie szkodliwy wpływ w polimeryzacji w fazie gazowej z tego powodu, że zdolność wymiany ciepła fazy gazowej jest znacznie niższa niż fazy ciekłej. W szczególności, takie małe odchylenia mogą spowodować nieoczekiwany wzrost ilości ciepła wywiązującego się podczas reakcji, które nie może zostać wystarczająco szybko i skutecznie przeprowadzone przez gazową mieszaninę reakcyjną przemie-

szczającą się przez złoże i mogą spowodować wzmożenie pojawiania się gorących miejsc w złożu, jak również tworzenie się aglomeratów stopionego polimeru. Gdy gorące miejsce pojawia się w złożu, jest już na ogół zbyt późno aby zapobiec tworzeniu się aglomeratów. Jednakże, gdy warunki reakcji skoryguje się wystarczająco wcześniej, zwłaszcza przez obniżenie temperatury polimeryzacji lub ciśnienia, albo gdy zmniejszy się szybkość zasilania reaktora katalizatorem w celu ograniczenia szkodliwych wpływów nieoczekiwanej nadaktywacji, można zmniejszyć w pewnym zakresie ilość i wielkość utworzonych aglomeratów. Jednakże, w okresie tym nie będzie możliwe uniknięcie obniżenia się ilości tworzonego polimeru i pogorszenia się jego jakości. W konsekwencji, wybiera się zwykle ogólne warunki polimeryzacji z marginesem bezpieczeństwa tak, że nie mogą tworzyć się miejsca gorące i aglomeraty. Nie mniej jednak, zastosowanie tych warunków powoduje niemożliwe do uniknięcia skutki, a mianowicie albo istotne straty produkcyjne, albo pogorszenie się jakości wytwarzanego polimeru, zwłaszcza wzrost udziału pozostałości katalizatora w polimerze.

Takich zjawisk nadaktywacji należy się spodziewać zwłaszcza wtedy, gdy stosuje się wysoko-wydajny katalizator, którego aktywność polimeryzacyjna może zmieniać się znacznie z powodu nawet bardzo małych odchyłeń w udziale zanieczyszczeń w środowisku polimeryzacji. Zachodzi to szczególnie w przypadku katalizatorów typu Ziegler-Natta na bazie magnezu, halogenu i metalu przejściowego, takiego jak tytan, wanad lub cyrkon. Te zjawiska nadaktywacji mogą się również rozwinąć, gdy stosuje się komonomery zdolne do aktywowania polimeryzacji α -olefin, szczególnie w przypadku kopolimeryzacji etylenu z α -olefinami zawierającymi od 3 do 8 atomów węgla [Polymer Science USSR, tom 22, str. 448-454 (1980)].

Opis patentowy ZSRR nr 1 249 025 ujawnia sposób regulowania polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej w obecności katalizatora, wodoru i dwutlenku węgla. Sposób ten zasadniczo polega na regulacji wskaźnika szybkości płynięcia poliolefin, który jest fizyczną właściwością charakteryzującą rozkład masy cząsteczkowej polimeru. Regulacji wskaźnika szybkości płynięcia dokonuje się za pomocą pomiaru względnej wysokości stężenia dwutlenku węgla w reaktorze i zmiany szybkości przepływu dwutlenku węgla, co indukuje zmianę wydajności właściwej katalizatora polimeryzacji. Jednakże sposób ten nie opisuje procesu, w którym utrzymuje się zasadniczo stałą albo szybkość polimeryzacji, albo zawartość katalizatora w wytworzonym produkcie poliolefinowym.

Obecnie wynaleziono sposób polimeryzacji α -olefin w fazie gazowej, który czyni możliwym obejście, albo przynajmniej złagodzenie wyżej wspomnianych wad. W szczególności, sposób umożliwia wytwarzanie polimerów w sposób ciągły przy wysokiej zgodności produkcyjnej i niskiej zawartości pozostałości katalizatora, bez potrzeby liczenia się z nie dającymi się uniknąć nieznaczными odchyleniami w jakości α -olefin lub katalizatora, względnie w zasilaniu reaktora katalizatorem.

Stwierdzono, że dzięki zaletom tego sposobu możliwe jest obecnie wytwarzanie polimeru w sposób ciągły, o stałej i zadowalającej jakości, przy wysokim stopniu powtarzalności i z wysoką wydajnością, bez tworzenia się aglomeratów.

Tak więc, wynalazek dotyczy sposobu ciągłej polimeryzacji w fazie gazowej, jednej lub większej ilości α -olefin w reaktorze z i/lub mieszanym mechanicznie złożem obejmującego polimeryzację co najmniej jednej α -olefiny w obecności katalizatora na bazie metalu przejściowego należącego do IV, V lub VI grupy układu okresowego pierwiastków polegającego na tym, że do reaktora wprowadza się w sposób ciągły bardzo małą ilość reaktora aktywności tak, aby zawartość retardera aktywności w gazowej mieszaninie cyrkulującej w reaktorze była mniejsza niż 0,1 część wagowa na milion przy czym retarder aktywności wprowadza się do reaktora z prędkością przepływu zmienną w czasie w odniesieniu do szybkości polimeryzacji lub w odniesieniu do zawartości metalu przejściowego w taki sposób aby utrzymać zasadniczo stałą albo szybkość polimeryzacji, albo zawartość metalu przejściowego w wytworzonym polimerze.

Retarder aktywności wybiera się spośród bardzo różnorodnych produktów, które są zdolne do zmniejszania szybkości polimeryzacji związku α -olefinowego w obecności katalizatora na bazie metalu przejściowego. Retarder aktywności można wybrać zwłaszcza spośród inhibitorów polimeryzacji albo spośród trucizn znanych dla tego typu reakcji. Retardery aktywności, które można stosować w tym przypadku są to w szczególności: tlenek węgla, ditlenek węgla, disiarczki węgla,

tlenosiarczek węgla, tlenki i nadtlenki azotu, tlen, alkohole, aldehydy, ketony, tiole i woda. Retarder aktywności można także wybrać ze związków będących donorami elektronów zdolnych do skompleksowania katalizatora i zmniejszenia szybkości polimeryzacji, a zwłaszcza ze związków organicznych zawierających co najmniej jeden atom tlenu, siarki, azotu i/lub fosforu. Można go też wybrać spośród bardzo różnorodnych związków będących donorami elektronów, takich jak aminy, amidy, fosfiny, sulfotlenki, sulfony, estry, etery i tioetery.

Szczególnie polecane jest użycie retardera aktywności w takiej ilości, która jest zdolna do zapewnienia zmniejszenia szybkości polimeryzacji bez znacznego wpływu na jakość i właściwość wytwarzanego polimeru, takie jak liczba stopowa, wskaźnik szybkości płynięcia, średnia masa cząsteczkowa, rozkład masy cząsteczkowej i stereospecyficzność polimeru. W rzeczywistości, ponieważ dla niniejszego wynalazku rzeczą bardzo zasadniczą jest to, że szybkość wprowadzania retardera aktywności do reaktora może się zmieniać w czasie, właściwości wytwarzanego polimeru mogłyby się znacznie zmieniać w czasie trwania reakcji, jeśli użyty retarder aktywności wywierałby znaczący wpływ na właściwości polimeru. Taki wynik byłby sprzeczny z celem wynalazku. Jednakże, biorąc pod uwagę warunki, w jakich retardera aktywności używa się w tym sposobie, a zwłaszcza bardzo małą jego ilość wprowadzaną do reaktora, wyboru retardera aktywności ciągle można dokonać spośród dużej ilości produktów, takich jak inhibitory polimeryzacji i związki będące donorami elektronów. Niemniej jednak, korzystne jest użycie zwykłych trucizn polimeryzacji, w szczególności alkoholi, tlenku węgla, ditlenku węgla lub tlenu, jak również związków będących donorami elektronów, zwłaszcza amidów i eterów. Stwierdzono, że doskonałe wyniki uzyskuje się przy wykorzystaniu tlenu i amidów.

Retarder aktywności może być użyty w stanie czystym lub, korzystnie, rozcieńczony gazem takim jak azot albo rozpuszczony w łatwo lotnym węglowodorze ciekłym. Dalszą możliwością jest zastosowanie mieszaniny dwóch lub większej ilości retarderów aktywności. Gdy stosuje się tlen jako retarder aktywności, można go użyć w mieszaninie z azotem. W pewnych okolicznościach można zastosować też powietrze atmosferyczne lub powietrze pozbawione tlenu.

Według wynalazku, retarder aktywności wprowadza się do reaktora do polimeryzacji w sposób ciągły. W praktyce wprowadza się go do reaktora w tym samym czasie co związek α -olefinowy lub α -olefiny, w sposób ciągły lub prawie ciągły tak, że okres przerwy jest zbyt krótki aby wpłynąć na szybkość polimeryzacji, którą utrzymuje się jako zasadniczo stałą. Jeżeli wprowadzanie retardera aktywności jest przerywane, albo jeżeli okres przerwy jest zbyt długi to aktywność katalizatora polimeryzacji w reaktorze może wzrosnąć z powodu nieobecności retardera aktywności, wtedy szybkość polimeryzacji nie jest dalej regulowana i może zmienić się szybko wraz z jakością substratów reakcji lub katalizatora i dochodzi do tworzenia aglomeratów.

Retarder aktywności wprowadzany jest do reaktora w ilości tak małej, że nie jest możliwy pomiar udziału tego retardera w gazowej mieszaninie reakcyjnej krążącej w reaktorze. Udział retardera aktywności jest znacznie niższy od 1 części wag. na milion (ppm) i na ogół niższy od 0,1 ppm. Ilości retardera aktywności w gazowej mieszaninie reakcyjnej krążącej w reaktorze na ogół nie daje się zmierzyć zwykłym aparatem, takim jak analizator tlenu z czujnikiem elektrochemicznym lub analizator tlenek/ditlenek węgla na zasadzie chromatografii gazowej z piecowym czujnikiem metanizacji, albo analizator związków organicznych z czujnikiem termo-jonowym.

W praktyce, ilość retardera aktywności wprowadzana do reaktora jest taka, że stosunek molowy wprowadzanego retardera aktywności do wprowadzanego związku α -olefinowego lub α -olefin wynosi 10^{-8} do 10^{-5} , korzystnie 5×10^{-8} do 2×10^{-6} bardziej szczegółowo 10^{-7} do 10^{-6} . Nieoczekiwanie stwierdzono, że bardzo mała ilość zastosowanego retardera aktywności jest zdolna do zapewnienia procesu tworzenia poliolefin w fazie gazowej przy wysokiej zdolności produkcyjnej i z wysoką powtarzalnością, bez tworzenia aglomeratów. Ilość retardera aktywności na ogół zależy od typu układu polimeryzacyjnego w fazie gazowej i typu zastosowanego katalizatora. Najmniejszą ilość retardera aktywności, która ma być użyta i w konsekwencji minimalną szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera aktywności do reaktora można łatwo ustalić na podstawie maksymalnej wymiany ciepła w układzie polimeryzacyjnym w fazie gazowej, lub na podstawie maksymalnego wytwarzania poliolefin bez tworzenia się aglomeratów. Największa ilość retardera aktywności, która ma być użyta i w konsekwencji maksymalna szybkość przepływu przy wprowadzaniu

dzaniu retardera aktywności do reaktora może być bezpośrednio związana z najwyższym stężeniem zanieczyszczeń przenoszonych przez substraty reakcji do reaktora, gdy jakość substratów reakcji ulega wahaniom. W szczególności, w przypadku gdy minimalna szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera aktywności jest zbyt niska, zaobserwowano, że podczas polimeryzacji wytwarzania polimeru może się znacznie obniżyć do poziomu takiego, iż wprowadzanie retardera aktywności musi się zatrzymać. W tym przypadku, obniżenie się produkcji staje się nie do uniknięcia i może znacznie wzrosnąć zawartość pozostałości katalizatora w polimerze.

Stwierdzono także, że w przypadku, gdy szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera jest zbyt wysoka, to znaczy, gdy stosunek molowy ilości wprowadzonego retardera aktywności do ilości wprowadzonych α -olefin jest nadmierny, wtedy wytwarzanie polimeru obniża się lub zawartość pozostałości katalizatora w polimerze może znacznie wzrastać.

Według wynalazku, odkryto również, że szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera aktywności ma się zmieniać w czasie, a to dla utrzymania zasadniczo stałej szybkości polimeryzacji gdy zachodzą niewielkie wahania w jakości substratów reakcji lub katalizatora, względnie w zasilaniu reaktora katalizatorem. Ustalono, że szybkość polimeryzacji uważa się za zasadniczo stałą w czasie, gdy ilość wytworzonego produktu poliolefinowego na godzinę nie wykazuje większych wahań niż o 5% wag, korzystnie niż o 3% wag.

W innym wariantcie sposobu odkryto również, że szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera aktywności można modyfikować w czasie, tak aby utrzymać zasadniczo stałą zawartość metalu przejściowego w wytwarzanym polimerze gdy jakość substratów reakcji lub katalizatora, bądź zasilanie katalizatorem waha się podczas polimeryzacji. Ustalono, że zawartość tę uważa się za zasadniczo stałą, gdy zawartość (wagowo) metalu przejściowego w polimerze nie wykazuje wahań większych niż o 10%, korzystnie niż o 5%.

Proces polimeryzacji w fazie gazowej prowadzi się na ogół przy utrzymywaniu zasadniczo stałych warunków operacji, takich jak skład gazowej mieszaniny reakcyjnej, ciśnienie całkowite, szybkość zasilania katalizatorem, wysokość względnie ciężar złoża, temperatura polimeryzacji i szybkość przepływu gazu. W tych okolicznościach łatwo można określić i obliczyć szybkość polimeryzacji, ponieważ jest ona bezpośrednio związana z wytwarzaniem polimeru, to jest szybkością usuwania polimeru, albo szybkością wprowadzania związku α -olefinowego lub α -olefin, względnie różnicą między temperaturą gazu wlotowego, a temperaturą gazu wylotowego, gdy bierze się pod uwagę, że szybkość wywiązywania się ciepła jest bezpośrednio związana z tworzeniem się polimeru.

Tak więc np., gdy obserwuje się w trakcie polimeryzacji, że wytwarzanie produktu poliolefinowego wykazuje tendencję do wzrostu, albo że zawartość metalu przejściowego w wytwarzanym polimerze wykazuje tendencję do spadku z powodu nieoczekiwanego zmniejszenia się zawartości zanieczyszczeń w α -olefinach wprowadzonych do reaktora, albo z powodu użycia nowego katalizatora, który jest nieznacznie aktywniejszy od poprzedniego, albo znowu z powodu zwiększonego zasilania reaktora katalizatorem aniżeli przewidywano, zwiększa się szybkość przepływu wprowadzanego retardera aktywności tak, aby utrzymać stałą szybkość polimeryzacji, zwłaszcza wytwarzania polimeru, albo zawartość metalu przejściowego w wytwarzanym polimerze.

Jeżeli szybkość przepływu nie zmieni się lub odchylenie od niej jest zbyt małe, szybko zaistnieją szkodliwe wpływy nadaktywacji z pojawieniem się gorących miejsc i aglomeratów w złożu. Odwrotnie, gdy obserwuje się podczas polimeryzacji, że wytwarzanie produktu poliolefinowego wykazuje tendencję do spadku, albo że zawartość metalu przejściowego w wytwarzanym polimerze wykazuje tendencję do wzrostu, wtedy szybkość przepływu wprowadzanego retardera aktywności zmniejsza się tak, aby utrzymać stałą szybkość polimeryzacji, zwłaszcza wytwarzania polimeru, albo zawartość metalu przejściowego w wytwarzanym polimerze. Jeżeli szybkość przepływu nie zmienia się lub odchylenie od niej jest zbyt małe, nie można uniknąć spadku wytwarzania polimeru, a zawartość metalu przejściowego w nim wzrasta. Nieoczekiwano zaobserwowano, że z powodu zalet sposobu według wynalazku jest obecnie możliwe prowadzenie polimeryzacji w fazie gazowej w wyższej temperaturze i przy wyższym ciśnieniu związku α -olefinowego niż poprzednio. Jedną z nieoczekiwanych korzyści z tego sposobu jest to, że wytwarzanie produktu poliolefinowego można zwiększyć o wartość do 20% bez ryzyka tworzenia się gorących miejsc i aglomeratów. Z powodu zalet ciągłego wprowadzania retardera aktywności w bardzo małej ilości, różniącej się w czasie, jest

obecnie możliwe wytwarzanie poliolefin o doskonałej jakości przy wysokim stopniu powtarzalności, wbrew zasadniczym i nieoczekiwanym odchyleniom jakości substratów reakcji, aktywności katalizatora, lub zasilania reaktora katalizatorem.

Inną nieoczekiwaną korzyścią z wynalazku jest to, że tak wytwarzane poliolefiny wykazują znacznie zmniejszoną zawartość metalu przejściowego i w konsekwencji wyższą jakość, bez tworzenia się aglomeratów. Inna korzyść z wynalazku wynika z faktu, że regulacja polimeryzacji nie jest związana z pomiarem stężenia retardera aktywności w środowisku polimeryzacji oraz, że wytwarzanie polimeru można regulować bezpośrednio wpływając na szybkość przepływu przy wprowadzaniu retardera aktywności bez dokonywania zasadniczych zmian wszystkich innych warunków operacji.

Z powodu zalet sposobu wg wynalazku jest także możliwe użycie katalizatorów o dużej wydajności, których aktywność polimeryzacyjna jest szczególnie wrażliwa na małe odchylenia w warunkach polimeryzacji. Te katalizatory można wprowadzać do reaktora w sposób ciągły lub sporadycznie. Możliwe jest użycie aktywniejszych katalizatorów, w szczególności typu Ziegler-Natta na bazie magnezu, halogenu, tytanu i/lub wanadu, i/lub cyrkonu. Jest również możliwe zwiększanie aktywności tych katalizatorów dodaniem większych ilości katalizatora wybranego spośród związków metaloorganicznych metali należących do grup I, II lub III okresowego układu pierwiastków, zwłaszcza spośród związków organicznych glinu.

Jest także możliwe użycie zmodyfikowanego czynnika katalizatora, szczególnie czynnika selektywności, takiego jak ester aromatyczny lub związek krzemowy, który wprowadza się do reaktora w sposób ciągły przy stałej szybkości przepływu i w określonym stałym stosunku molowym do metalu przejściowego katalizatora. Możliwe jest również użycie katalizatora o wysokiej aktywności na bazie tlenku chromu w połączeniu z ziarnistym materiałem podtrzymującym na bazie ogniotrwałego tlenku, takiego jak krzemionka, tlenek glinowy lub krzemian glinowy i zaktywowanego za pomocą obróbki cieplnej w temperaturze co najmniej 250°C i najwyżej w temperaturze, w której ziarnisty materiał podtrzymujący może zaczynać spiekać się, korzystnie w temperaturze od 350 do 1000°C.

Katalizatora o wysokiej aktywności można użyć bezpośrednio jako takiego, lub w postaci prepolimeru. Konwersję do prepolimeru przeprowadza się na ogół przez doprowadzenie katalizatora do kontaktu z jednym związkiem α -olefinowym lub większą ilością α -olefin w takiej ilości, że prepolimer zawiera od 0,002 do 10 milimoli metalu przejściowego na gram. Te substraty reakcji można również doprowadzić do kontaktu w obecności metaloorganicznego związku metalu należącego do grup I, II lub III okresowego układu pierwiastków w ilościach takich, że stosunek ilości molowej metalu we wspomnianym związku metaloorganicznym do ilości metalu przejściowego wynosi od 0,1 do 50, korzystnie od 0,5 do 20. Katalizator o wysokiej aktywności, stosowany bezpośrednio albo po etapie prepolimeryzacji wprowadza się do reaktora ze złożem fluidalnym i/lub mechanicznie mieszanym w sposób ciągły lub okresowo.

Polimeryzację prowadzi się w sposób ciągły w złożu fluidalnym i/lub mechanicznie mieszanym stosując znaną technikę i wyposażenie takie, jakie opisano we francuskich opisach patentowych nr 2 207 145 lub 2 335 526. Sposób szczególnie nadaje się do bardzo dużych reaktorów przemysłowych, w których najmniejsze odchylenie w szybkości polimeryzacji może bardzo szybko doprowadzić do szkodliwych efektów, takich jak tworzenie się aglomeratów. Gazową mieszaninę reakcyjną zawierającą związek α -olefinowy lub α -olefiny, które mają być polimeryzowane, chłodzi się z użyciem co najmniej jednego wymiennika ciepła na zewnątrz od reaktora, przed zawróceniem jej do obiegu przewodem powrotu. Retarder aktywności można wprowadzać bezpośrednio do reaktora, korzystnie do strefy reaktora, w której retarder aktywności zostaje szybko rozproszony, np. poniżej rusztu fluidyzacyjnego. Można go także wprowadzać do przewodu powrotu dla gazowej mieszaniny reakcyjnej albo do przewodu do zasilania reaktora związkiem α -olefinowym lub α -olefinami. Jeżeli w skład linii powrotu wchodzi urządzenia do oddzielania gazu od subtelnie rozdrobnionych stałych cząstek porwanych przez gaz, takie jak cyklon, oraz urządzenia do zawracania tych subtelnie rozdrobnionych cząstek bezpośrednio do reaktora do polimeryzacji, retarder aktywności można wprowadzać w każdym punkcie urządzenia do rozdzielania układu gaz/ciało stałe lub urządzenia do zawracania subtelnie rozdrobnionych cząstek.

Retarder aktywności można korzystnie wprowadzać w dwóch lub więcej niż dwóch miejscach, a bardziej szczegółowo, do przewodu powrotu gazowej mieszaniny reakcyjnej, urządzenia do rozdzielania układu gaz/ciało stałe lub przewodu do zawracania do obiegu subtelnie rozdrobnionych cząstek, względnie do reaktora, zwłaszcza do górnej części reaktora.

Reakcję polimeryzacji na ogół prowadzi się pod ciśnieniem 0,5 do 5 MPa i w temperaturze 0 do 135°C. Sposób nadaje się do polimeryzacji związku α -olefinowego lub większej ilości α -olefin zawierających od 2 do 8 atomów węgla, a zwłaszcza do polimeryzacji etylenu lub propylenu. W szczególności nadaje się on bardzo do kopolimeryzacji etylenu z co najmniej jednym związkem α -olefinowym zawierającym 3 do 8 atomów węgla, albo do kopolimeryzacji propylenu z co najmniej jednym związkem α -olefinowym zawierającym 4 do 8 atomów węgla, jeśli jest to stosowne z etylenem i/lub nie sprężonym dienem. Gazowa mieszanina reakcyjna może zawierać wodór lub gaz obojętny wybrany np. spośród azotu, metanu, etanu, propanu, butanu, izobutanu lub izopentanu. Gdy stosuje się reaktor ze złożem fluidalnym, szybkość fluidyzacyjna gazowej mieszaniny reakcyjnej przechodzącej przez złożę jest to 2 do 10-krotna minimalna szybkość fluidyzacyjna. Wytworzony polimer usuwa się z reaktora w sposób ciągły lub, korzystnie okresowo.

Przykład I. Proces prowadzi się w złożu fluidalnym w reaktorze do polimeryzacji w fazie gazowej składającym się z pionowego cylindra o średnicy 4,5 m i zwieńczonym komorą redukcji szybkości. W niższej części reaktora wyposażony jest w ruszt fluidyzacyjny i zewnętrzny przewód powrotu gazu do obiegu, łączący wierzchołek komory redukcji szybkości z dolną częścią reaktora, usytuowaną pod rusztem fluidyzacyjnym. Linia powrotu gazu do obiegu jest wyposażona w kompresor do obiegu gazu i urządzenie do przenoszenia ciepła. Do linii do zawracania gazu do obiegu otwierają się, w szczególności, przewody zasilające w etylen, 1-buten, wodór i azot stanowiące główne składniki gazowej mieszaniny reakcyjnej przechodzącej przez złożę fluidalne.

Ponad rusztem fluidyzacyjnym reaktor zawiera złożę fluidalne utworzone przez 52 tony sproszkowanego liniowego polietylenu o małej gęstości, składające się z cząstek o przeciętnej średnicy 0,7 mm. Gazowa mieszanina reakcyjna zawierająca, objętościowo, 42% etylenu, 18% 1-butenu, 8% wodoru i 32% azotu, przechodzi przez złożę fluidalne pod ciśnieniem 2 MPa w temperaturze 80°C i przy wstępującej szybkości fluidyzacyjnej 0,5 m/sek.

Katalizator, taki sam jak opisany w przykładzie I francuskiego opisu patentowego nr 2 405 961, zawierający magnez, chlor i tytan, przeprowadzony uprzednio w prepolimer zawierający 40 g polietylenu na milimol tytanu i taką ilość tri-n-oktyloglinu (TnOA), że stosunek molowy Al/Ti wynosi $0,85 \pm 0,05$, wprowadza się do reaktora okresowo z upływem czasu. Szybkość przepływu przy wprowadzaniu prepolimeru do reaktora wynosi 150 kg/godz.

Mieszaninę gazową zawierającą, objętościowo, 98% azotu i 2% tlenu, wprowadza się w sposób ciągły podczas polimeryzacji do przewodu zasilającego reaktor do polimeryzacji w etylen. Szybkość przepływu mieszaniny gazowej zawierającej tlen zmienia się w czasie od 62 do 188 g/godz. tak, aby utrzymać wydajność liniowego polietylenu o małej gęstości na stałym poziomie, wynoszącym $13,5 \pm 0,4$ tony na godzinę, niezależnie od nie dających się uniknąć wahań jakości katalizatora i substratów reakcji zastosowanych w procesie. W tych warunkach zawartość tlenu w etylenie zasilającym reaktor zmienia się w czasie od 0,01 do 0,3 objętości na milion (vpm) i stosunek molowy ilości wprowadzanego tlenu do ilości wprowadzanego etylenu i 1-butenu zmienia się od 1×10^{-7} do 3×10^{-7} . Jak stwierdzono, niemożliwe jest wykrycie obecności tlenu w gazowej mieszaninie reakcyjnej krążącej w złożu fluidalnym (zawartość tlenu wynosi poniżej 0,1 vpm). Zauważono, że po pewnej ilości dni polimeryzacji ciągłej w tych warunkach wydajność polimeru pozostała stała bez tworzenia się aglomeratów i że jakość wytworzonego w ten sposób liniowego polietylenu o małej gęstości pozostaje stała i zadowalająca wbrew przypadkowym odchyleniom aktywności katalizatora i wahanom, niemożliwym do przewidzenia i trudnym do wykrycia, jeśli chodzi o zanieczyszczenia wprowadzane przez etylen, 1-buten i inne składniki gazowej mieszaniny reakcyjnej. W szczególności, zawartość tlenku węgla we wprowadzanym do reaktora etylenie waha się, na ogół, na poziomie niższym od 0,1 vpm lub bliskim tej wartości.

Przykład II. (porównawczy). Proces prowadzi się w warunkach dokładnie takich samych jak opisane w Przykładzie I, z tą różnicą, że do etylenu zasilającego reaktor do polimeryzacji nie wprowadza się do mieszaniny gazowej zawierającej tlen.

W tych warunkach stwierdzono bardzo szybko, że wydajność liniowego polietylenu o małej gęstości zmienia się w czasie od około 11,5 do 14,5 tony na godzinę i nie można jej zasadniczo utrzymać jako stałej, następnie, że jakość wytwarzanego polimeru waha się bardzo znacznie oraz, że tworzą się aglomeraty stopionego polimeru.

Przykład III. Proces prowadzi się w złożu fluidalnym, przy czym reaktor do polimeryzacji w fazie gazowej składa się z pionowego cylindra średnicy 0,9 m i wysokości 6 m, ze zwięźeniem w postaci komory redukcji szybkości. W niższej części reaktor jest wyposażony w ruszt fluidyzacyjny i zewnętrzny przewód powrotu gazu łączący wierzchołek komory redukcji szybkości z niższą częścią reaktora, usytuowaną pod rusztem fluidyzacyjnym. Linia powrotu gazu do obiegu jest wyposażona w kompresor do obiegu gazu i urządzenie do przenoszenia ciepła. Do linii do zawracania gazu do obiegu otwierają się, w szczególności, przewody zasilające w etylen, 1-buten, wodór i azot, stanowiące główne składniki gazowej mieszaniny reakcyjnej przechodzącej przez złożo fluidalne.

Nad rusztem fluidyzacyjnym reaktor zawiera złożo fluidalne utworzone przez 400 kg sproszkowanego liniowego polietylenu o małej gęstości, składające się z cząstek o przeciętnej średnicy 0,7 mm. Gazowa mieszanina reakcyjna zawierająca, objętościowo, 30% etylenu, 12% 1-butylenu, 6% wodoru i 51% azotu i 1% etanu, przechodzi przez złożo fluidalne pod ciśnieniem 1,6 MPa, w temperaturze 80°C i przy wstępującej szybkości fluidyzacyjnej 0,5 m/sek.

Katalizator, taki sam jak opisany w przykładzie I francuskiego opisu patentowego nr 2 405 961, zawierający magnez, chlor i tytan, przeprowadzony uprzednio w prepolimer zawierający 40 g polietylenu na milimol tytanu i taką ilość tri-n-oktyloglinu (TnOA), że stosunek molowy Al/Ti wynosi $1,85 \pm 0,05$, wprowadza się do reaktora sporadycznie z upływem czasu. Szybkość przepływu przy wprowadzaniu prepolimeru do reaktora wynosi 0,7 kg/godz.

Roztwór dimetyloformamidu (DMF) w izopentanie, zawierającym 0,004 mola DMF/litr, wprowadza się w sposób ciągły w trakcie polimeryzacji do przewodu powrotu gazu. Szybkość przepływu tego roztworu zmienia się w czasie, od 125 do 300 ml/godz., tak, aby utrzymać wydajność liniowego polietylenu o małej gęstości na stałym poziomie, wynoszącym 100 ± 3 kg na godzinę, niezależnie od nie dających się uniknąć wahań jakości katalizatora i substratów reakcji zastosowanych w procesie. W tych warunkach stosunek molowy ilości wprowadzanego DMF do ilości wprowadzanego etylenu i 1-butenu zmienia się od $1,5 \times 10^{-7}$ do 5×10^{-7} . Stwierdzono, że nie jest możliwe wykrycie obecności DMF w gazowej mieszaninie reakcyjnej krążącej w złożu fluidalnym (zawartość DMF wynosi mniej niż 0,1 vpm). Zauważono, że po upływie kilku dni w tych warunkach, wydajność polimeru pozostała na stałym poziomie, bez tworzenia się aglomeratów, oraz, że jakość wytworzonego w ten sposób liniowego polietylenu o małej gęstości pozostaje stała i zadowalająca mimo przypadkowych odchyłeń aktywności katalizatora i wahań, niemożliwych do przewidzenia i trudnych do wykrycia, w zanieczyszczeniach wprowadzanych przez etylen, 1-buten i inne składniki gazowej mieszaniny reakcyjnej. W szczególności, zawartość tlenku węgla w etylenie wprowadzanym do reaktora waha się, na ogół, na poziomie niższym od 0,1 vpm lub bliskim tej wartości.