Metallocenkatalysierte Gasphasenpolymerisation von Ethylen in einem Minireaktor

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Carsten Wolfgang Ihmels

aus Delmenhorst

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. K. Rück-Braun
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. K.-H. Reichert
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.06.2004

Berlin 2004

D 83

Je planmäßiger die Menschen vorgehen,

desto wirksamer trifft sie der Zufall.

Friedrich Dürrenmatt

Vorwort / Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Fachgruppe Technische Chemie des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von August 2000 bis April 2004 entstanden.

Bei Herrn Prof. K.-H. Reichert möchte ich mich an dieser Stelle für die interessante und herausfordernde Themenstellung und die stets gezeigte wissenschaftliche Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt auch der Arbeitsgruppe, insbesondere meinen Kollegen Kalle Kallio und Marian Patzlaff für die entspannte Arbeitsatmosphäre und die spannenden wissenschaftlichen Diskussionen. Ich danke Annette für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente und Anni bei der Unterstützung während der Praktika. Und wann immer ich eine Katze sehe, denke ich mit Freude an Veronika Schott zurück, deren heiteres Wesen für die gesamte Arbeitsgruppe eine Bereicherung darstellt.

Dem Graduiertenkolleg 352 danke ich für die Bereitstellung des Stipendiums und die interessanten Seminare und Veranstaltungen.

Mein besonderer Dank geht an meine Familie und insbesondere an meine Frau, für den Rückhalt, die Ermunterungen und die Liebe, die mir zuteil geworden ist.

Berlin, im April 2004

Abstract

Ihmels, Carsten Wolfgang

Metallocene Catalyzed Gasphase Polymerisation of Ethylene in a Minireactor

In the presented work the gasphase polymerization of ethylene by silica supported metallocene catalysts was studied. The catalysts where based on zirconium and hafnium and contain methylaluminoxane as cocatalyst. The polymerization experiments were performed in a minireactor at ethylene partial pressures between 2,3 and 5,3 bar at constant temperatures from 70 to 90 °C. Catalyst amounts between 2 and 10 mg were used. Reproducible results could be obtained.

The resulting activity-time-courses of polymerization exhibited an activation and deactivation period. These periods could be attributed partly to chemical reactions and partly to physical processes (catalyst fragmentation, temperature effects).

By means of videomicroscopy the growth of single particles of all three metallocene catalysts could be studied. Approximately one quarter of all observed particles turned out to be inactive and the active ones showed different activity characteristics. By videomicroscopic analysis of molten polymer particles a slowly and successively proceeding fragmentation of catalyst particles was determined and indirectly confirmed by the thermal analysis of the recrystallization process of the polymer melt. Scanning electron microscopy showed that big polymer particles consisted of an agglomerate of subparticles. Computer tomographic analysis showed a pronounced polymer porosity of 50 %.

The kinetic investigations of ethylene polymerization showed a strong influence of mass and heat transport. During the polymerization temperature rises of the polymer particles up to 22 ° C where measured. The temperature increase influenced the activity profile of the polymerization process.

The activity courses could be simulated by a simple chemical model in case of low polymerization activities and low temperature rises.

Abstract

Ihmels, Carsten Wolfgang

Metallocenkatalysierte Gasphasenpolymerisation von Ethylen in einem Minireaktor

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasenpolymerisation von Ethylen mittels auf Kieselgel geträgerter Metallocenkatalysatoren untersucht. Die Katalysatoren basierten auf Metallocenkomplexen von Zirconium und Hafnium und enthielten Methylaluminoxan als Cokatalysator. Die Polymerisationsexperimente wurden in einem Minireaktor bei Ethylenpartialdrücken zwischen 2,3 und 5,3 bar und bei Temperaturen von 70 bis 90 °C durchgeführt. Die Katalysatoreinsatzmengen lagen zwischen 2 und 10 mg.

Die gemessenen Aktivitäts-Zeit-Verläufe der Polymerisation zeichneten sich durch eine Aktivierungs- und Desaktivierungsphase aus. Diese konnten teils auf chemische und teils auf physikalische Prozesse (Katalysatorfragmentierung, Temperatureffekte) zurückgeführt werden.

Mit Hilfe der Videomikroskopie wurde das Wachstumsverhalten einzelner Partikel aller drei Metallocenkatalysatoren untersucht. Ungefähr ein Viertel aller beobachteten Katalysatorpartikel erwiesen sich als inaktiv und das Aktivitätsverhalten der aktiven Partikel war unterschiedlich. Durch videomikroskopische Analyse der Polymerschmelzen wurde ein langsamer, sukzessiv verlaufender Fragmentierungsvorgang der Katalysatorpartikel festgestellt. Dieser konnte auch indirekt über eine thermische Analyse des Rekristallisationsvorgangs der Polymerschmelze bestätigt werden. Rasterelektronenmikroskopische Analysen zeigten, dass große Polymerpartikel aus einem Agglomerat von Subpartikeln bestanden. Durch computertomografische Untersuchungen der Polymerpartikel wurde eine ausgeprägte Porosität von ca. 50 % in den Polymerpartikeln festgestellt.

Die kinetischen Experimente der Ethylenpolymerisation zeigten einen starken Einfluss von Stoff- und Wärmetransportprozessen. Während der Polymerisation wurden im Partikelbett Temperaturerhöhungen bis zu 22 °C gemessen. Diese Temperaturerhöhungen beeinflussten die Kinetik der Polymerisation in starkem und vielfaltigem Maße.

Mit einem rein chemischen Modell konnte die Kinetik der Ethylenpolymerisation im Falle niedriger Aktivitäten und geringer Temperaturerhöhungen simuliert werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung....10

2 Einleitung....13

3 Einführung und Grundlagen....15

3.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Kunststoffen und Polyolefinen....15

3.2 Polyethylene und Verfahren....17

3.2.1 Radikalische Polymerisation im Hochdruckverfahren....17

3.2.2 Koordinative Katalyse im Niederdruckverfahren....18

3.3 Metallocenkatalyse....20

3.3.1 Aktivatoren zur Metallocenkatalyse....23

3.3.2 Mechanismus der Metallocenkatalyse....26

3.4 Heterogene Polymerisationskatalyse....31

3.4.1 Trägermaterialien....32

3.4.2 Herstellung und Eigenschaften von Kieselgelen....32

3.4.3 Trägerungsverfahren....34

3.4.4 Polymerbildung im Kieselgel und dessen Fragmentierung....36

3.5 Einzelpartikelmodelle....41

3.5.1 Solid-Core-Modell....41

3.5.2 Multi-Grain-Modell....42

3.5.3 Polymeric-Flow-Modell....43

3.5.4 Uniform-Site-Modell....44

3.5.5 Berücksichtigung des Fragmentierungsprozesses....44

3.5.5.1 REF-Fragmentation-Modell....44

3.5.5.2 Particle-Growth-Modell....45

3.5.5.3 IRSF-Modell nach Chiovetta....46

3.6 Produktionsprozesse für HDPE....49

3.6.1 Suspensions-Prozesse (Slurry)....49
3.6.2 Gasphasen-Polymerisation....51
3.6.2.1 Wirbelschicht-Verfahren....51
3.6.2.2 Gasphasenreaktion in Rührautoklaven....53
3.6.3 Mischverfahren....54
3.7 Videomikroskopie....56
4 Problemstellung....58
5 Experimentelles zur Gasphasenpolymerisation von Ethylen....59
5.1 Untersuchte Metallocenkatalysatoren....59
5.2 Polymerisationsanlage....60
5.3 Durchführung der Polymerisationsexperimente....64
5.4 Polymerisationsaktivität....65
5.5 Messung der Temperatur im Partikelbett....66
5.6 Videomikroskopie....67
5.6.1 Auswertung der Videobilder....69
5.7 Untersuchungen der Polymerpartikel....73
5.7.1 Computertomografie....75
5.7.2 Videomikroskopie in Polymerschmelzen....75
5.7.3 Thermische Analyse von PE-Partikeln (DSC)....76
6 Ergebnisse....80
6.1 Videomikroskopie....80
6.1.1 Anteil polymerisationsaktiver Katalysatorpartikel....83
6.1.2 Einzelpartikelkinetik....84
6.2 Polymerpartikel Untersuchungen....86
6.2.1 Rasterelektronenmikroskopie....86
6.2.2 Computertomografie....89
6.2.3 Videomikroskopie in Polymerschmelzen....92
6.2.4 DSC-Untersuchungen....95

6.3 Kinetik der Gasphasenpolymerisation von Ethylen 97
6.3.1 Einfluss der Katalysator-Einsatzmenge 98
6.3.2 Druck- und Temperaturabhängigkeit 100
6.3.3 Reproduzierbarkeit der kinetischen Untersuchungen 101
6.3.4 Effekt der Partikelverteilung auf dem Reaktorboden 102
6.3.5 Effekt der Katalysatorpartikelgröße 103
6.3.6 Thermische Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators 106
6.4 Temperaturmessung im Partikelbett 109
7 Berechnete Temperaturerhöhungen 113
7.1 Herleitung der Gleichungen 113
7.2 Theoretische Analyse 116
7.3 Berücksichtigung experimenteller Daten 121
8 Modellierung der Kinetik der Reaktion 126
8.1 Reaktionsschema und Modellherleitung 126
8.2 Simulation der Polymerisationsexperimente 128
8.3 Berücksichtigung der Temperaturerhöhungen der Partikel 134
9 Diskussion 136
9.1 Partikeluntersuchungen und Videomikroskopie 136
9.1.1 Fragmentierung des Katalysatorträgers : 136
9.1.2 Verhalten einzelner Katalysatorpartikel und Anteil inaktiver Partikel 138
9.1.3 Agglomerationsneigung der Katalysatorpartikel 140
9.1.4 Polymerporosität 140
9.2 Kinetik der Gasphasenpolymerisation von Ethylen 141
9.2.1 Einfluss der Katalysatoreinsatzmenge 141
9.2.2 Temperatureffekte 142
9.2.3 Stofftransporteinflüsse 144
9.2.4 Deaktivierung des Katalysators 146
9.2.5 Modellierung 148

10 Ausblick 151

11 Anhang 153

11.1 Größenkalibrierung der Videobilder 153

11.2 Auswertung der Videobilder von CAT1 - CAT3 153

11.3 Übersicht über die Polymerisationsexperimente unter Variation von Katalysatormenge, Temperatur und Druck 159

11.4 Vergleich der Aktivitätsentwicklungen mit und ohne Topf 160

11.5 Molmassenverteilungen 161

11.6 Berechnung des freien Porenvolumens und der Dichte des Katalysators CAT1 163

11.7 Löslichkeit von Ethylen in Polyethylen 165

11.8 Temperaturerhöhungen im Partikelagglomerat 167

12 Abkürzungsverzeichnis 168

13 Symbolverzeichnis 169

14 Literaturverzeichnis 173

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasenpolymerisation von Ethylen mittels heterogener Metallocenkatalysatoren untersucht. Die von der Industrie gelieferten Katalysatoren auf Basis von Zirconium oder Hafnium waren auf Kieselgel geträgert und mit Methylaluminoxan aktiviert. Unter relativ industrienahen Bedingungen wurden die Experimente bei Ethylenpartialdrücken zwischen 2,3 und 5,3 bar und konstanten Temperaturen im Reaktormantel von 70 bis 90 °C durchgeführt. Für die Polymerisationen wurde ein Minireaktorsystem verwendet, dessen Reaktor in eine Handschuhbox überführt werden konnte. Seine Öffnung erfolgte ausschließlich in der Handschuhbox, um eine Kontamination des Reaktorinneren mit Luftfeuchtigkeit während der Bestückung mit Katalysator oder Entfernen des Polymers zu verhindern. So konnten mit geringen Katalysatoreinsatzmengen zwischen 2 und 10 mg reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden.

Das zeitliche Aktivitätsverhalten eines als Standard definierten Katalysators wurde über computergesteuerte Druckabfälle während der Polymerisation untersucht. Die resultierenden Aktivitäts-Zeit-Verläufe zeichnen sich durch eine Aktivierungs- und Desaktivierungsphase aus. Sie können teils auf chemische und teils auf physikalische Prozesse (Fragmentierung der Katalysatorpartikel, Temperaturänderungen im Polymerpartikel) zurückgeführt werden.

Neben der Aufzeichnung der globalen Polymerisationsaktivität wurde auch von der Videomikroskopie Gebrauch gemacht. Mit ihrer Hilfe konnte das Wachstumsverhalten einzelner Partikel für alle drei Metallocenkatalysatoren untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass nicht alle Katalysatorpartikel eine Polymerisationsaktivität aufwiesen, ungefähr ein Viertel aller sichtbaren Katalysatorpartikel waren inaktiv. Außerdem wuchsen die aktiven Partikel mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Einige starteten unverzüglich mit hoher Polymerisationsgeschwindigkeit, andere wiesen eine Inhibitionsperiode und einen späteren Anstieg der Aktivität auf. Dieses individuelle Wachstumsverhalten war unabhängig von der Größe der ursprünglichen Katalysatorpartikel und läßt sich durch Inhomogenitäten der Katalysatorpartikel bezüglich der Beladung, der Porosität und der mechanischen Festigkeit des Katalysatorträgers erklären, was wiederum Einfluss auf die Fragmentierbarkeit der individuellen Partikel hat.

Die Fragmente der zerkleinerten Katalysatorpartikeln konnten in videomikroskopischen Aufnahmen von geschmolzenen Polymerpartikeln, die nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten gewonnen worden waren, beobachtet werden. Dabei wurde deutlich, dass es sich

bei dem vorliegenden Fragmentierungsvorgang um einen Prozess handelt, in dem das Trägerkorn in grobe Fragmente zerbricht und die Bruchstücke dann weiter fragmentieren. Bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten war nach einer Minute Polymerisationsdauer praktisch keine Katalysatofragmentierung erkennbar und auch nach 30 Minuten waren noch Fragmente von ca. 10 µm Größe in der transparenten Polymerschmelze präsent. Bei niedrigen Geschwindigkeiten waren selbst nach 240 Minuten Polymerisationszeit noch Katalysatorfragmente ähnlicher Größenordnung sichtbar. Es handelte sich also um einen langsam fortschreitenden Fragmentierungsprozess. Neben den Fragmenten konnte in den transparenten Polymerschmelzen auch unzerkleinerte Katalysatorpartikel nachgewiesen werden, was die Ergebnisse der videomikroskopischen Untersuchungen bestätigte. Ein langsamer Fragmentierungsprozess konnte auch indirekt über die thermische Analyse (DSC) der Polymerpartikel nachgewiesen werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der isothermen Kristallisation nahmen hier zusammen mit der Polymerisationsdauer der geschmolzenen Polymerproben zu, was auf die Zunahme der als Kristallisationskeime fungierenden Katalysatorfragmente in den Proben zurückzuführen war.

Rasterelektronenmikroskopische Analysen zeigten, dass große Polymerpartikel aus einem Agglomerat von Subpartikeln bestanden, während kleinere Partikel eine relativ glatte Oberfläche aufwiesen. Auch das deutete auf unterschiedliche Aktivitäten und Fragmentierbarkeiten individueller Katalysatorpartikel hin. Eine deutliche Porenstruktur war zwischen den Subpartikeln oder in Rissen der Oberfläche der kleinen Partikel sichtbar. Durch computertomografische Untersuchungen konnte diese ausgeprägte Polymerporosität von ca. 50 % bestätigt werden. In den Schnittbildern war ein hoher Hohlraumanteil erkennbar und in einem dreidimensionalen Modell zeigte sich ein ausgedehntes Kanalsystem im Polymerpartikel.

In der Kinetik der Polymerisation zeigte sich ein starker Einfluss von Stoff- und Wärmetransport. So zeigte der stark gemahlene Standardkatalysator eine höhere Katalysatoreffektivität als der ungemahlene und weist damit auf Stofftransport- und Wärmetransportlimitierungen im ungemahlenen Katalysator hin. Es wurden während der Polymerisation in einer Partikelschüttung Temperaturerhöhungen bis zu 22 °C gemessen. Der Temperaturverlauf verlief dabei synchron mit der Aktivität. Die erhöhten Temperaturen erzeugten einen Selbstbeschleunigungseffekt der Polymerisation. Die Desaktivierungsphase der Polymerisation kann durch Partikelabkühlung überlagert sein. Daher waren Aktivierung und Desaktivierungsphase im Falle des gemahlenen Katalysators besonders stark ausgeprägt.

Die Desaktivierungsphase wurde mit Hilfe einer thermischen Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators untersucht, bei dem die Fragmentierung des Katalysators damit schon weitestgehend vorweggenommen worden war. Dabei wurde mit zunehmender Vorbehandlungsdauer des Katalysators in den anschließenden Polymerisationen eine deutliche Abnahme der Polymerisationsaktivität ermittelt, weil chemische Desaktivierungsreaktionen die Katalysatoraktivität reduziert hatten.

Mit Hilfe eines rein chemischen Modells, in dem auch der physikalische Prozess der Katalysatorzerkleinerung durch eine chemische Reaktion ausgedrückt wird, konnte die Kinetik der Polymerisation im Falle niedriger Aktivitäten simuliert werden. Im Falle hoher Aktivitäten konnte jedoch der Aktivitäts-Zeit-Verlauf nicht vollständig wiedergegeben werden, weil der Temperaturanstieg in den Partikeln im Modell nicht berücksichtigt wurde. Eine Abschätzung der kinetischen Konstanten für die Teilschritte der Aktivierung, das Kettenwachstum und die Deaktivierung konnte allerdings durch Anpassung an die experimentellen Daten bei höheren Polymerisationszeiten durchgeführt werden.

2 Einleitung

Als *Fawcett und Gibson* (ICI) 1933 nach einem fehlgeschlagenen Versuch zur Umsetzung von Ethylen und Benzaldehyd unter hohem Druck (1900 bar) den Reaktor öffneten und ein weißes Pulver zum Vorschein kam, konnten sich die Kollegen damals mit Sicherheit nicht vorstellen, was für eine Bedeutung diese Entdeckung haben würde. Der Kunststoff **Polyethylen (PE)** war geboren. Die Entdeckung führte 1936 zu einer Patentanmeldung der ICI und 1939 zu einer Produktion in kleinem Maßstab. Und was ursprünglich mit einem missglückten Experiment begann, hat sich bis heute zu einem Multimilliardendollargeschäft entwickelt [92,12,86].

Allerdings war PE bis in die 50er Jahre nur in dem technisch aufwendigen Hochdruckverfahren der ICI bei Drücken über 1.000 bar und hohen Temperaturen von über 150 °C produzierbar. Damit konnte es sich noch lange nicht als Massenwerkstoff etablieren. Als dann aber im Jahre 1953 am *Max-Planck Institut für Kohleforschung* in Mühlheim an der Ruhr der Chemiker *Karl Ziegler* entdeckte, dass Ethylen sich auch schon bei Raumtemperatur und ohne äußeren Druck zu langen Ketten polymerisieren ließ, begann eine der folgenreichsten Entdeckungen der modernen Chemie [92,12].

Nun machte ein spezieller Katalysator aus Titantetrachlorid und Aluminiumalkylen die wesentlich günstigere Produktion bei vergleichsweise milden Bedingungen (unter 60 bar und unter 100 °C) möglich. Für seine Erfindung und systematische Weiterentwicklung wurde *Ziegler* schließlich gemeinsam mit dem italienischen Forscher *Giulio Natta* 1963 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. *Natta* hatte die Ergebnisse von *Ziegler* aufgenommen und konnte die bis dahin mit radikalischen Prozessen unerreichte Polymerisation von Propylen verwirklichen. Wegen der enormen Kosteneinsparungen machte die Niederdrucksynthese von Polyolefinen die Verwendung von Kunststoffen in großem Stil erst möglich. Zudem konnten mit den neuen Katalysatoren erstmals neue Klassen von Polymeren erzeugt werden, die zuvor nicht zugänglich waren (s. Kapitel 3.2.2) [92].

Seit ihrer Einführung haben Kunststoffe einen so enormen Einfluss auf die moderne Gesellschaft und den menschlichen Alltag ausgeübt, dass ohne sie fast die gesamte heutige Nahrungsverteilung, Gesundheitsversorgung, die Transport- und Kommunikationssysteme sowie weitere neue Technologien nicht realisierbar wären. Sie sind heute aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken und haben viele ursprüngliche Materialien durch ihre überragenden Eigenschaften verdrängt. Ob als Joghurtbecher oder Computergehäuse, ob als Autostoßstangen oder als CDs: Kunststoffe sind allgegenwärtig. Längst können wir nicht mehr auf

sie verzichten. Auch für unsere Wirtschaft sind Kunststoffe überaus wichtig: Der deutsche Anteil am Weltmarkt liegt bei etwa einem Achtel und im Jahre 2000 lag der Anteil der Kunststoffindustrie an der gesamten Industrieproduktion in Deutschland mit 6,6 % nur knapp unterhalb dem der gesamten Chemie-Industrie (8 % ohne Kunststoffe, vgl. Abb. 2-1).

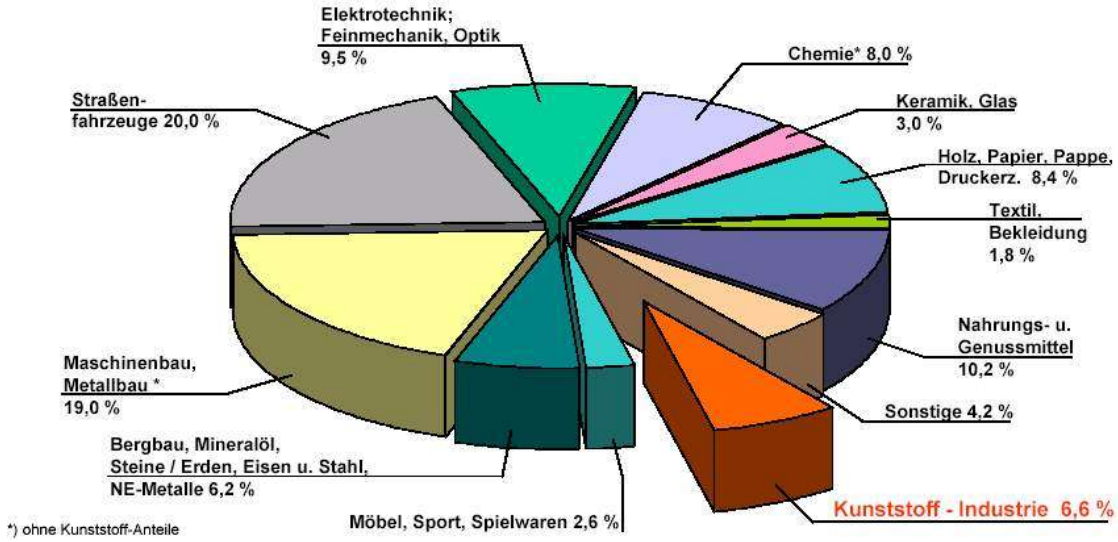


Abb. 2-1: *Volkswirtschaftliche Bedeutung der Kunststoff-Industrie in Deutschland im Jahr 2000 (Industrieproduktion = 1.970 Milliarden DM) [86].*

Um den auch heute noch steigenden weltweiten Jahresbedarf von über 180 Mio. t Kunststoffen abdecken zu können, waren seit 1933 eine Vielzahl chemischer und verfahrenstechnischer Innovationen notwendig. Und selbst nach 70 Jahren seiner Entdeckung hat der Bedarf an Forschung auf diesem Gebiet der Polymerchemie und Polymerisationstechnik nicht abgenommen. Moderne Entwicklungen auf Seiten der Verfahrenstechnik stellen die Gasphasenpolymerisationen dar, während in den 90er Jahren die Entwicklung der neuesten Katalysatorgeneration auf Basis von Metallocenen eine lebhafte Entwicklung genommen hat.

Dieses Kapitel soll die wirtschaftliche Bedeutung von Kunststoffen aufzeigen und eine kurze Übersicht über die verschiedenen PE-Klassen, deren Herstellungsmethoden und die dazu genutzten Verfahren und Katalysatoren bieten, mit besonderem Schwerpunkt auf die modernen Gasphasenverfahren und Metallocenkatalysatoren.

3 Einführung und Grundlagen

3.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Kunststoffen und Polyolefinen

Entsprechend ihrer enormen wirtschaftlichen Bedeutung sind die Produktionsmengen von Kunststoffen seit Beginn der industriellen Produktion angestiegen. In Abbildung 3-1 wird ersichtlich, dass sich die jährliche Weltproduktion in den Jahren 1950 bis 2001 von ca. 11 auf 181 Mio. t erhöht hat.

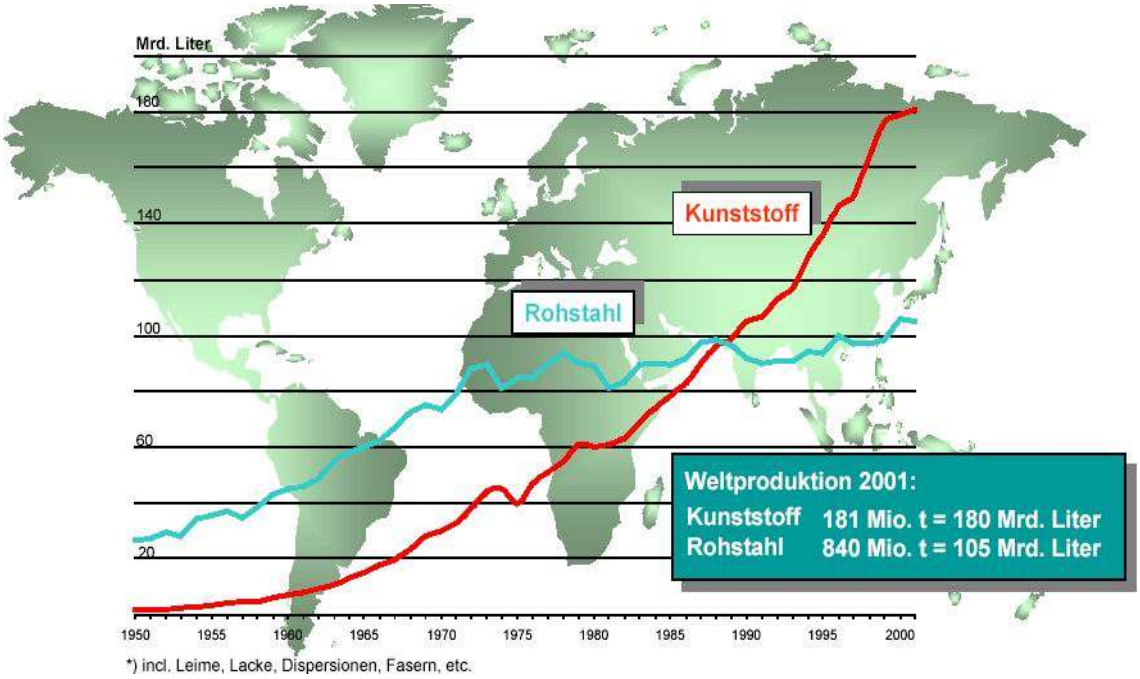


Abb. 3-1: *Entwicklung der Weltproduktion von Kunststoffen und Rohstahl in den Jahren 1950-2001. Der Vergleich zeigt die immer weiter steigende Bedeutung der Kunststoffe, die als Hochleistungswerkstoffe den Stahl in vielen Anwendungsgebieten weiter verdrängt. (In Volumen: 1kg Kunststoff = 1 l; 8 kg Rohstahl = 1 l) [86]*

Rohstahl wurde - bei Vergleich der entsprechenden Volumina- schon Ende der 80er Jahre überholt. Im Jahre 2001 war die Produktion von Kunststoffen mit 180 Mio. m³ im Vergleich zu den 105 Mio. m³ Rohstahl schon fast doppelt so hoch. Die Prognose des Jahres 2010 sieht voraus, dass der gesamte Kunststoffverbrauch weltweit im Vergleich mit 2001 um ca. 48 % zunehmen wird, wobei besonders die Regionen Osteuropa (+104 %) und Süd-Ost-Asien (+85 %) mit überdurchschnittlichen Wachstumsraten als attraktive Absatzmärkte hervorstechen. Die Polyolefine PE und Propylen (PP) haben dabei mit jährlichen Wachstumsraten von 4,5 – 6,2 % weiterhin ein hohes Wachstumspotenzial [86].

Von den weltweit produzierten Kunststoffen machten im Jahre 2001 die Polyethylene mit 33,5 % und PP mit 19.5 % zusammen mehr als die Hälfte (53 %) der gesamten produzierten Kunststoffe aus. Damit ist der Anteil der Polyolefine am gesamten Kunststoffmarkt innerhalb eines Jahrzehnts von 43 % um 10 Prozentpunkte angestiegen. Man geht davon aus, dass dieser Anteil weiter zunimmt. Das bedeutet, dass Polyolefine andere bisher auf dem Markt befindliche Kunststoffe verdrängen werden, die aufwendiger herzustellen oder als Abfälle schwieriger zu entsorgen sind. Polyolefine bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und lassen sich als Thermoplaste leicht verarbeiten, als Altkunststoffe recyceln oder unter Energiegewinn verbrennen, wobei lediglich Kohlendioxid oder Wasser gebildet werden. Die Grundbausteine Ethylen und Propylen sind sehr leicht aus Erdöl durch Cracken zu gewinnen [86,47].

Abb. 3-2 illustriert den Verbrauch von Kunststoffen nach Kunststoffarten und Einsatzbereichen in Deutschland. Es ist ersichtlich, dass Polyolefine besonders für die Herstellung von Verpackungsmaterialien genutzt werden, während z.B. das Polyvinylchlorid als das Polymer mit drittgrößter Weltproduktion (17 %) vorwiegend im Bausektor eingesetzt wird [86].

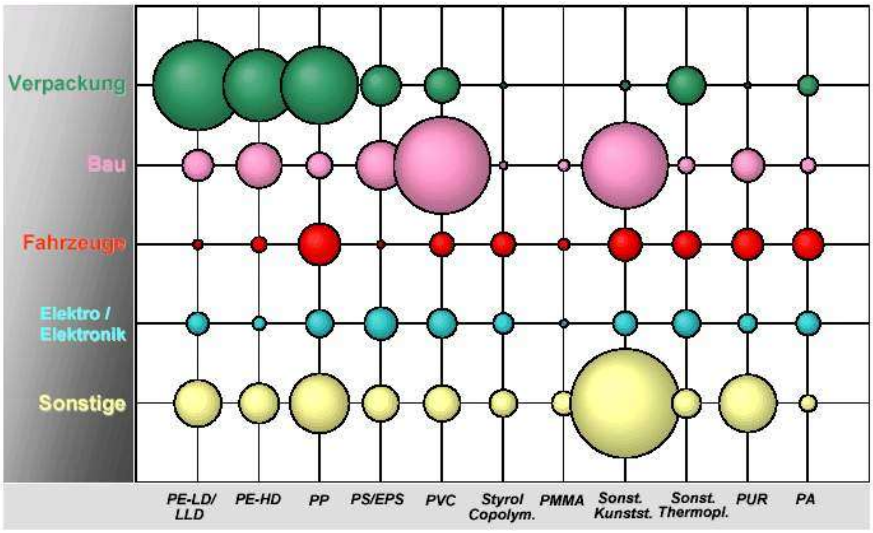


Abb. 3-2: *Verbrauch verschiedener Kunststoffe nach Einsatzbereichen in Deutschland (1999) [86].*

Für Deutschland sind die im Jahre 2002 erzeugte Polyolefinmenge, sowie Preise für Rohstoffe und Produkte in Tabelle 3-1 dargestellt. Aufgrund der hohen Nachfrage nach Polyolefinen und dem immer weiter forcierten Ausbau der Produktionskapazitäten findet ein starker Preiskampf

auf dem weltweiten Markt statt. Alleine im Jahre 2001 fielen die Preise für PEs im Durchschnitt um 27 %. Gleichzeitig sind in den letzten Jahren die Preise für die Rohstoffe (Naphtha, Ethylen, Propylen) im Durchschnitt eher gestiegen und dementsprechend fielen die Gewinnmargen für die Hersteller umso geringer aus. So ist beispielsweise im Zeitraum von 3 Jahren (Januar 1999 - Dezember 2001) die Marge für PEs durchschnittlich um 55 % gefallen. Weniger stark viel der Margeneinbruch mit 26 % bei PP aus. Zudem war die Marge hier um ca. 50 % größer, da der Rohstoff Propylen erheblich günstiger als das Ethylen war [86].Diese Preisentwicklung und der hohe Konkurrenzkampf zwingt die Hersteller, ihre Katalysatoren und Verfahren immer weiter zu verbessern (vgl. Kapitel 3.2 bis 3.6).

Tab. 3-1: *Menge der Polyolefinerzeugung in Deutschland im Jahr 2002 und Vergleich der Preise der Polyolefine und der Rohstoffe (gerundet, Januar 2002) [86]*

	Erzeugung	**Preise**
	Mio. t	(€/t)
HDPE	1,25	653,3
LDPE	1,59*	662,5
LLDPE		600
PP	1,6	678
Naphtha	-	203,8
Ethylen	-	473
Propylen	-	365

*LDPE + LLDPE

3.2 Polyethylene und Verfahren

3.2.1 Radikalische Polymerisation im Hochdruckverfahren

Die Entdeckung, Ethylen bei hohen Drücken radikalisch initialisiert polymerisieren zu können, führte 1939 bei der ICI zu einer Produktion in kleinem Maßstab. Doch auch heute werden noch ca. 40 % der PEs nach diesem Prinzip hergestellt. Moderne Hochdruckprozesse arbeiten bei Drücken im Bereich von 1400 bis 3500 bar und Temperaturen von 150 bis 350 ° C. Das Ethylen befindet sich unter den Reaktionsbedingungen im überkritischen Zustand in

dem es mit dem entstehenden Polymer eine homogene Phase bildet. Die Polymerisation wird kontinuierlich im Rohrreaktor oder im Rührautoklav durchgeführt. Als Initiatoren zum Starten des Radikalkettenmechanismus werden heute Sauerstoff und organische Peroxide eingesetzt. Sauerstoff benötigt zur Polymerisationsinitiierung eine Temperatur von 160 bis 170 °C. Mit Peroxiden kann die Hochdruckpolymerisation von Ethylen schon bei tiefen Temperaturen initiiert werden, was Energieeinsparungen bringt und eine Erweiterung der Produkteigenschaften ermöglicht [77,55,92].

Als Produkt erhält man das so genannte **LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE)**, ein verzweigtes Polymer mit geringer Dichte und 40 – 50 % Kristallinität. Wichtigstes Merkmal sind die langkettigen Verzweigungen (s. Abb. 3-3), die dem Polymeren seine Flexibilität verleihen. Die kurzkettigen Verzweigungen bestimmen die niedrige Dichte von 915 - 935 kg/m³ [55,77,92].

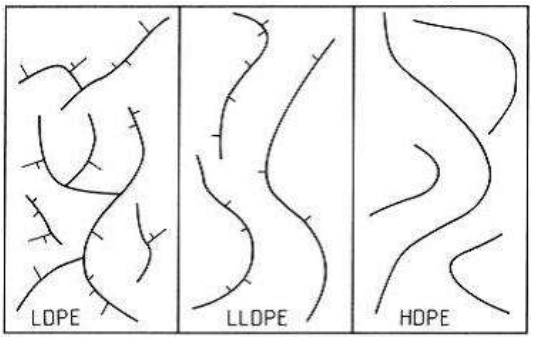


Abb. 3-3: *Klassifizierung der PEs nach ihrem Verzweigungsgrad resultierend aus ihrer Herstellungsweise: low density polyethylene (LDPE, radikalisch); linear low density polyethylene (LLDPE, koordinativ, Copolymer); high density polyethylene (HDPE, koordinativ, Homopolymer) [92].*

3.2.2 Koordinative Katalyse im Niederdruckverfahren

Die Entwicklung der Polymerisation von Olefinen erhielt in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts einen rasanten Aufschwung, als 3 Arbeitsgruppen unabhängig voneinander ÜM-Verbindungen entdeckten, die die katalytische Polymerisation von Olefinen zu hohen Molekulargewichten auch bei niedrigen Drücken und Temperaturen ermöglichten [92,61]:

- Karl Ziegler am Max Planck Institut für Kohleforschung ($TiCl_4Cl/AlR_3$),
- Standard Oil (Molybdänoxide),
- Phillips Petroleum (Chromoxide).

Diese Entdeckungen bildeten die Basis für die **Koordinative Katalyse.** Das durch Niederdruckpolymerisation gebildete PE ist im Gegensatz zum LDPE weitgehend linear aufgebaut (s. Abb. 3-3), was in einer erhöhten Kristallinität von 60 – 80 % und einer hohen Dichte um 960 kg/m³ resultiert. Daher wird es **HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)** genannt.

Innerhalb kurzer Zeit wurden die Systeme von Phillips und Ziegler zu technischen Verfahren weiterentwickelt und werden prinzipiell auch noch heute weltweit industriell im hohen Umfang genutzt. Sie konnten sich deshalb so schnell etablieren, weil durch die vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen im Vergleich zur radikalischen Hochdruckpolymerisation (s. o.) enorme Kosten eingespart werden konnten. Vor allem aber waren durch die koordinative Katalyse vollkommen neue Produkte zugänglich, wie eben das HDPE oder etwa **isotaktisches PP (iPP)**. Die Koordinationskatalyse erlaubte auch zum ersten Mal die Copolymerisation von Ethylen mit anderen Olefinen, wie Buten. Damit wurde durch die Ausbildung von Seitenketten die Kristallinität reduziert und somit erstmals ein lineares PE mit geringer Dichte **(LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE, LLDPE)** bei geringen Drücken zugänglich.

Das von Standard Oil entwickelte Polymerisationsverfahren konnte sich industriell nicht gegen die anderen beiden Verfahren basierend auf den **Phillips-** und **Ziegler-Katalysatoren** durchsetzen. Es bediente sich als Katalysatoren der Molybdänoxide auf Aluminiumoxid Al_2O_3 zusammen mit reduzierenden Metallverbindungen der Gruppen 11 und 12 des Periodensystems. Phillips-Katalysatoren nutzen geträgertes CrO_3. Sie müssen vor dem Einsatz im Polymerisationsreaktor bei Temperaturen bis 800 °C durch Calcinierung aktiviert werden. Bei Kontakt mit Ethylen kommt es zur Reduktion des Cr, doch es ist noch nicht ganz geklärt, welche Oxidationsstufe die eigentliche Spezies darstellt [58].

Die von Ziegler ursprünglich entdeckten Katalysatorsysteme der ersten Generation (basierend auf $TiCl_4/AlR_3$) bildeten Polymere mit hohen Anteilen an Asche und **ataktischem PP (aPP)**, welches nicht Kristallin und technisch unbrauchbar ist. Daher wurden die Katalysatoren und technischen Polymerisationsverfahren im Laufe der Jahre ständig weiterentwickelt. Der Durchbruch für die PP-Industrie gelang durch Fixierung der ÜM-Verbindungen auf anorganischen Trägern (i. d. R. $MgCl_2$). Damit konnten Katalysatoren zur Verfügung gestellt werden, deren Aktivität im technischen Prozess so hoch ist, dass die Katalysatorreste im Produkt verbleiben konnten und eine aufwendige Trennung entfiel. Weitere Verbesserungen wurden durch den jeweiligen Wegfall der Katalysatorzersetzung, der in der Polymer-

suspension durchgeführten Aufarbeitung und schließlich des Suspensionsmittels selbst erzielt [12]. Die Niederdruckpolymerisation zum HDPE erfolgt heute mit heterogenisierten Ziegler-Katalysatoren bei Drücken < 60 bar entweder in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase. Die Temperaturen liegen je nach Methode zwischen 60 und 250 °C [77].

Trotz all der Innovationen auf dem Gebiet der Ziegler-Katalysatoren ist man heute langsam an die Grenzen des Machbaren bei der Optimierung gestoßen. Ein entscheidender Nachteil der Ziegler-Systeme ist die breite **Molmassenverteilung (MMV)** der resultierenden Polymere. Die MMV wird über den Dispersionsindex DI ausgedrückt, der als Verhältnis des Massenmittels zum Zahlenmittel der Molmasse definiert ist:

$$DI = \frac{M_w}{M_n} \tag{3.1}$$

Übliche Werte für den DI liegen hier für PEs und PPs zwischen 5 und 30 [65]. Ursache hierfür ist das relativ uneinheitliche katalytische Geschehen, dass sich auf der Oberfläche des heterogenen Katalysators abspielt. Dort gibt es nicht ein definiertes, sondern mehrere unterschiedliche aktive Zentren. Je nachdem, ob das Titan in einer Fläche, einer Kante oder einer Ecke des $MgCl_2$-Gitternetz auf der Trägeroberfläche positioniert ist, hat es verschiedene chemische Umgebungen und damit unterschiedliche Eigenschaften für die Polymerisation. Daraus resultiert ein entsprechend uneinheitlich zusammengesetztes Polymer aus Makromolekülen unterschiedlicher Molmasse. Da der Katalysator selbst unlöslich ist, sind seine eigentlichen katalytisch aktiven Zentren analytisch alleine kaum zugänglich. Er lässt sich dabei auf rationaler Basis kaum verbessern. Diese Grenzen sind erst durch Einführung von Metallocenkatalysatoren durchbrochen worden.

3.3 Metallocenkatalyse

Eine neue Familie koordinativer Katalysatoren auf Basis von Metallocenen etabliert sich gegenwärtig für die Polymerisation von Olefinen. Im Gegensatz zu den Ziegler-Systemen weisen diese **Metallocenkatalysatoren** nur ein einziges, wohldefiniertes katalytisches Zentrum auf. Daher werden sie auch **„single-site"-Katalysatoren** genannt. Für ihre Aktivierung werden **Aktivatoren** (auch **Cokatalysatoren** genannt) benötigt. Auch dieses Gebiet ist weiterhin Gegenstand der Forschung. Weit verbreitet ist der Einsatz von **Methylaluminoxan (MAO)**. Dieses Thema wird in Kapitel 3.3.1 behandelt.

In vielen Fällen ist der Katalysator-Precursor ein Metallocendichlorid-Komplex mit zwei aromatischen Fünfringen, die über eine Brücke verbunden werden können oder auch nicht (vgl. Abb. 3-4). Das Zentralmetall (der Gruppe 4, meist Zr oder Ti) ist in seiner Sandwich-Struktur zu einem großen Maße von der Umgebung abgeschirmt. Diese Anordnung bewirkt die *einheitliche* Art der katalytisch aktiven Zentren selbst im geträgerten Zustand. Sie führt zu einem scharf definiertem Polymerprodukt mit einer sehr engen Verteilung all seiner molekularen Eigenschaften und einem sehr geringen Anteil an unerwünschten Nebenprodukten, wie etwa hochamorphe, niedermolekulare Copolymere in LLDPEs oder aPP im iPP. Daher weisen mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Polyolefine eine enge Molmassenverteilung (M_w/M_n=2) auf. Falls diese nicht erwünscht ist, können mehrere Katalysatoren kombiniert werden, so dass die erwünschte Verteilung erreicht werden kann.

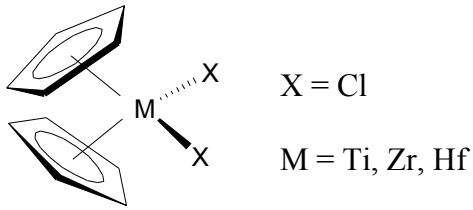


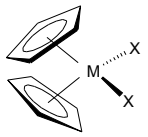
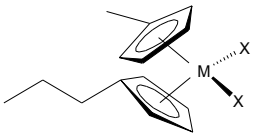
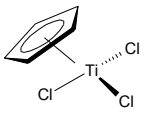
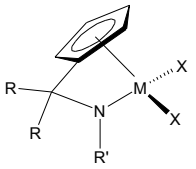
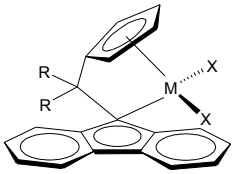
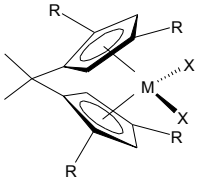
Abb. 3-4: *Grundstruktur der einfachen Metallocenkatalysatoren.*

Der entscheidende Vorteil dieser neuen Klasse koordinativer Katalysatoren gegenüber den konventionellen Ziegler Katalysatoren besteht in der Möglichkeit, das aktive Zentrum in seiner chemischen Struktur so zu verändern, dass damit die Eigenschaften der produzierten Polyolefine im hohen Maße steuerbar sind. Die Verbrückung und die Liganden beeinflussen die Katalysatoraktivität, die Copolymerisationsfähigkeit und die Eigenschaften der resultierenden Polymeren: Bei hoher Polymerisationsaktivität ist so die Kontrolle von Molmasse und Molmassenverteilung, Stereochemie, Comonomereinbau, Rheologie, Verzweigungsgrad und Partikelmorphologie möglich.

Tabelle 3-2 gibt einen kurzen Überblick über die historische Entwicklung der Metallocenkatalysatoren [61]. Homogene Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation, wie z.B. das Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (Cp_2TiCl_2), waren zwar schon Ende der fünfziger Jahre bekannt. Die Aktivität dieser Systeme war allerdings zunächst nur sehr gering und die stereoregulierende Polymerisation von Propylen nicht möglich. Erst strukturelle Veränderungen des Cp-Liganden durch Substituenten oder die Einführung von

Mono(cyclopentadienyl)-Systemen führte zu Aktivitätssteigerung, verstärktem Comonomereinbau und ausreichenden Polymermolekulargewichten, die einer kommerziellen Anwendung entgegenkam [61]. So führen *WANG ET. AL.* [88] die deutliche Aktivitätserhöhung durch den n-Butyl-Substituenten im Vergleich zum unsubstituierten Cp_2ZrCl_2-System auf rein elektronische Effekte zurück, weil die Rotation des Substituenten (mit Dimensionen > 2,5 Å) am Cp-Ring eine Insertion des Monomers sogar behindern müsste.

Tab. 3-2: *Strukturentwicklung der Metallocenkatalysatoren und deren Leistungsfähigkeit [61].*

Jahre	Metallocen	Stereoregulierung	Leistung
50er		Keine	PE, geringes MG, mäßiger Comonomereinbau
Frühe 80er		Keine	PE, hohes MG, bessere Aktivität und besserer Comonomereinbau
Frühe 80er		Syndiotaktisch	Kommerziell brauchbarer Katalysator für syndiotaktisches PS
Späte 80er		Gering	VHMWPE mit exzellentem Comonomereinbau und hoher Aktivität
Späte 80er		Hoch syndiotaktisch	Kommerziell genutzt für syndiotaktisches PP
Frühe 90er		Hoch isotaktisch	Kommerziell genutzt für syndiotaktisches PP

Die Weiterentwicklung der Metallocenkatalysatoren führte zu verbrückten Strukturen (sog. **ansa-Metallocene**). durch die die Stereochemie der Produkte besser kontrolliert werden

konnte. Abhängig vom Ligandendesign und dem stereochemischen Zentrum können Metallocenkatalysatoren heute ataktisches, isotaktisches oder syndiotaktisches PP herstellen. Neue Entwicklungen schließen Metallocene ein, bei denen mindestens einer der an das aktive Zentrum π-gebundenen Ringe ein Heteroatom enthält, einschließlich sechsringiger Systeme [61]. Weitere Abwandlungen zielen auf den Ersatz des Zentralmetalls durch ÜM der Gruppen 3, 5 und 6. Je nach Anzahl der Valenzelektronen des ÜM müssen dazu die Cp-Liganden gegen andere mit geringerer oder höherer Haptizität ausgetauscht werden, um ein zu den klassischen Metallocenen der Gruppe 4 isoelktronisches System zu erhalten [56]. Diese Varianten müssen nicht bessere Resultate liefern als die etablierten Systeme, können aber Seitenwege öffnen, um evtl. Patente der Konkurrenz zu umgehen.

Mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren lassen sich Polyolefine mit einem in weiten Grenzen präzise steuerbaren Eigenschaftsprofil herstellen. Bislang war eine derart genaue Abstimmung verschiedener Eigenschaften, wie Temperaturbeständigkeit, Härte, Schlagzähigkeit und Transparenz mit konventionellen Ziegler-Katalysatoren nicht möglich. Damit sind nun Standardkunststoffe (iPP, Olefincopolymere) oder gänzlich neuartige Polymere (z.B. cycloaliphatische Polyolefine) herstellbar, deren Eigenschaften früher hochwertigen technischen Kunststoffen, wie etwa Polyamid, Polyester oder Polycarbonat vorbehalten waren [48,63,]. Dies bedeutet, dass auf Metallocenen basierende Polyolefine andere bisher auf dem Markt befindliche Kunststoffe verdrängen werden, die aufwendiger herzustellen oder als Abfälle schwieriger zu entsorgen sind [61,47].

Ein weiterer großer Vorteil ist, dass Metallocen-Systeme in bereits bestehende Produktionsverfahren eingeführt werden können. Diese „drop in“ Technologie erhöht die Attraktivität der Metallocenkatalyse erheblich. Herkömmliche Metallocene selbst sind in gelöster Form für die meisten großtechnischen Prozesse nicht geeignet, können aber durch geeignete Trägerungsverfahren an den schon existierenden Ziegler-Prozess so angepasst werden, dass sie ihre volle Leistungsfähigkeit entfalten können. So wurden mit heterogenisierten Metallocenkatalysatoren die für die Produktion im technischen Maßstab notwendigen Schüttdichten erreicht und die Ausbildung der Morphologie von Polymerpartikeln gesteuert (s. a. Kapitel 3.4) [47,70,32,92].

3.3.1 Aktivatoren zur Metallocenkatalyse

Ein entscheidender Fortschritt bei der Entwicklung der modernen Metallocenkatalysatoren in den 70er Jahren war die Entdeckung von *Kaminsky und Sinn* [11], dass Spuren von Wasser, die

durch Aluminiumalkyle aktivierten, aber eher schwach aktiven Metallocenkatalysatoren zu hoch aktiven Systemen umwandeln konnte. Dabei gilt Wasser eigentlich als wirkungsvolles Katalysatorgift, da es leicht mit dem Metallocen zu polymerisationsinaktiven Spezies reagiert. Doch bei geringer Wasserkonzentration und Aluminiumalkylüberschuss entsteht bei der hier stattfindenden und sonst schwierig zu kontrollierenden partiellen Hydrolyse aus z.B. Trimethylaluminium (TMA) der äußerst wirkungsvolle Aktivator **Methylaluminoxan (MAO)**. Er wird heute als gängiger Cokatalysator bei der metallocenkatalysierten Polymerisation von Olefinen eingesetzt.

MAO ist eine Substanz, bei der Al- und O-Atome abwechselnd angeordnet sind. Die freien Valenzen werden durch Methylgruppen abgesättigt. Alle kommerziell erhältlichen MAOs enthalten je nach Hersteller verschiedene Rest-Anteile an TMA, das sich teilweise mit dem MAO assoziiert. Die Struktur von MAO ist wie die der meisten Aluminoxane bis heute nicht eindeutig definiert und weiterhin Gegenstand der Diskussion. Allgemein anerkannt ist, dass sie aus Mischungen von Oligomeren mit Oligomerisationsgraden von 2 bis 20 bestehen [38,79].

Es ist wahrscheinlich, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen mehrfachen Typen besteht, bei dem sich Oligomergrößen und -strukturen ineinander umwandeln, besonders bei MAO. Für den festen Zustand wurden viele Strukturtypen vorgeschlagen, darunter Ringe, Käfige und lineare Moleküle (vgl. Abb. 3-5)[18,84]. *KAMINSKY* [48] schlägt für das MAO als Grundstruktureinheit lineares $[Al_4O_3(CH_3)_6]$ vor. Weil die Al-Atome darin koordinativ nicht abgesättigt sind, assoziiert sich auch diese zu Clustern und Käfigen mit Molekularmassen von 1.200 bis 1.600. Aus NMR-Experimenten [18] wurde die generelle Zusammensetzung $[AlO_{0,8\text{-}0,75}(CH_3)_{1,4\text{-}1,5}]_n$ abgeleitet.

Im Reaktionsmechanismus der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation spielt MAO eine vierfache Rolle [53,38,79,4] (Näheres s. Kapitel 3.3.2):

1. *Alkylierung* der ÜM-Verbindung
2. Abspaltung einer Methylgruppe vom ÜM zur *Erzeugung des aktiven kationischen Katalysators*
3. Funktion als inertes und stabilisierendes *Gegenion* zum hoch aktiven kationischen Katalysator (schwache Koordination) [38,79,4]
4. Funktion als *Scavenger* zur Entfernung von Unreinheiten im Reaktor

Die schwache Koordination des Gegenions und die gleichzeitige Funktion des MAO-Überschusses als wirksames Mittel zum Abfangen von Verunreinigungen verhindert effektiv

die Desaktivierung der aktiven Spezies durch einen bimolekularen Prozess [38,79] (vgl. Kap. 3.3.2).

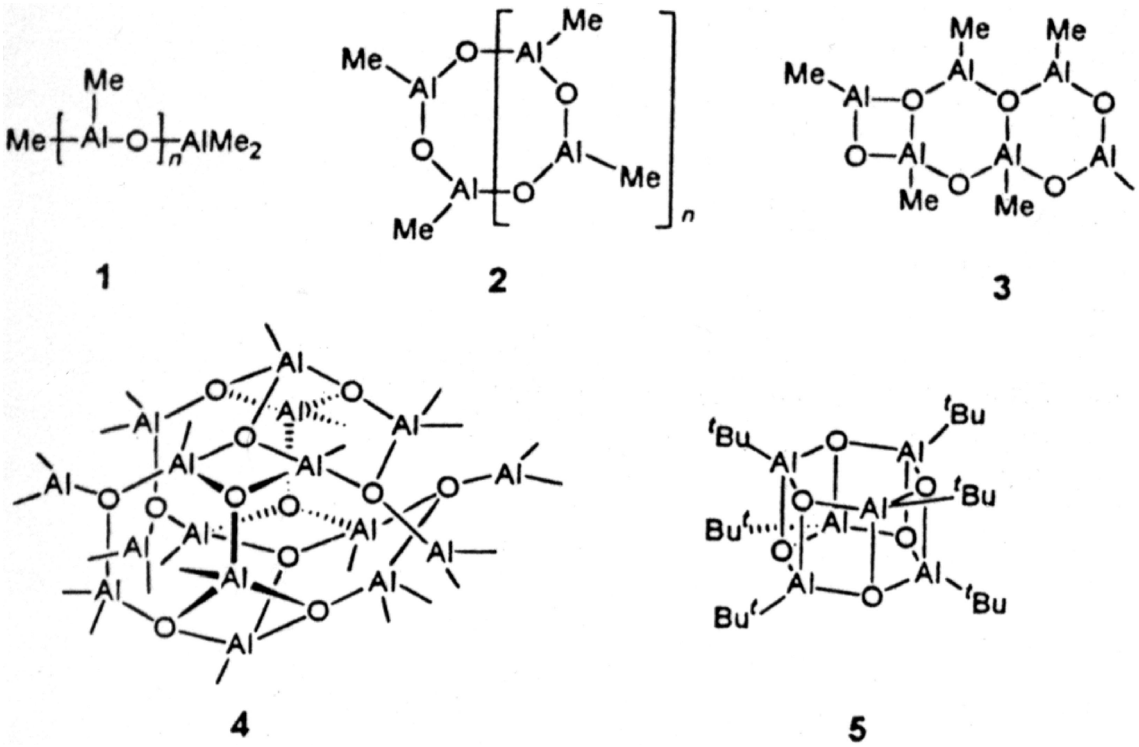


Abb. 3-5: *Vorgeschlagenen Strukturtypen für Methylaluminoxan: 1) eindimensionale, lineare Ketten; 2) cyclische Ringe mit dreifach koordinierten AL-Zentren; 3) zweidimensionale Strukturen; 4) dreidimensionale Cluster und Käfige. 5) Nachgewiesene Käfig-Struktur von tBu-Aluminoxanen [18, 84].*

Der wohl größte Nachteil der Nutzung von Metallocene-Katalysatoren ist deren hoher Preis, der im Vergleich zu konventionellen Ziegler-Katalysatoren im günstigsten Fall ein bis zwei Größenordnungen höher ist. Der Preis des Aktivators MAO verhält sich etwa in vergleichbaren Rahmen, so dass bei den hohen Überschüssen an MAO, die nötig sind, um ausreichende Polymerisationsaktivitäten zu erreichen, ein Metallocen/MAO-Katalysatorsystem eine kostspielige Angelegenheit ist [35]. AL/ÜM-Verhältnisse von 1.000 sind die Regel, und im Labormaßstab werden auch schon Überschüsse bis zu 50.000 und mehr genutzt [79,4]. Des Weiteren ist die Herstellung der Aluminoxane riskant und teuer, weil sie selbstentzündlich an Luft sind und heftig mit Feuchtigkeit reagieren. Seit ihrem Einsatz in höheren Mengen im industriellen Maßstab wurde es nötig, Nebenprodukte der Herstellung zu entfernen, was die Kosten wiederum erhöhte. Diese Tatsache bremste den Einsatz von Metallocenkatalysatoren im industriellen Maßstab trotz aller Vorteile erheblich [61].

Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Forschung nach alternativen intensiviert. Durch die Trägerung der Metallocene/Aluminoxan-Katalysatoren konnte das Verhältnis von Al/ÜM stark gesenkt werden [70,32]. Es wurden auch Aktivatoren entdeckt, die nichtkoordinierende Gegenionen (s. u.) wie etwa fluorierte Borate ($B(C_6F_5)_4^-$, $MeB(C_6F_5)_3^-$) erzeugen und im stöchiometrischen Verhältnis zur ÜM-Verbindung eingesetzt werden können. Der große Nachteil dieser Verbindungen jedoch ist, dass sie nicht wie MAO gleichzeitig als Scavenger fungieren und extrem hohe Monomerreinheiten im Reaktor verlangen [53]. Neben ihrem ebenfalls hohen Preis haben sie außerdem den Nachteil, dass auf ihrem Wege Fluor in das Polymerprodukt eingebaut wird, das bei dessen thermischen Dekomposition zu Problemen führt [4].

3.3.2 Mechanismus der Metallocenkatalyse

Der Mechanismus der Olefinpolymerisation mittels Metallocenkatalysatoren wurde intensiv untersucht. Heute ist allgemein anerkannt, dass es sich bei der aktiven Spezies um ein Metallocen-Alkyl-Kation handelt [38,79,18,74,4]. Dieses muss erst durch den Aktivator, z. B. MAO aus dem Zirconocen-Precursor erzeugt werden (s. Abb. 3-6). Insgesamt kommen bei der metallocenkatalysierten Polymerisation folgende Schritte vor, die im folgenden einzeln besprochen werden sollen:

a) Aktivierung, d. h. Bildung der aktiven Spezies.
b) Kettenwachstum durch Insertion des Olefins in die wachsende Polymerkette.
c) Kettenabbruchsreaktionen.
d) Desaktivierungsreaktionen.

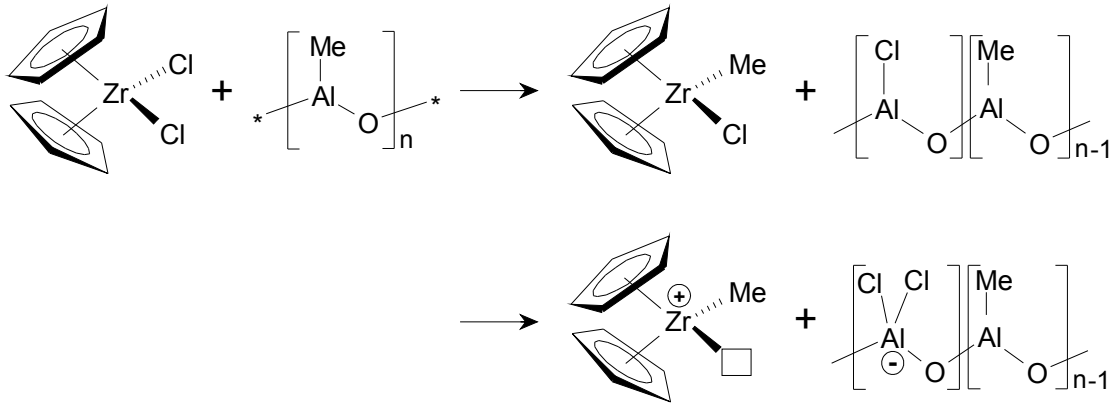


Abb. 3-6: *Aktivierung durch MAO. Nach Methylierung erfolgt eine Clorid-Abstraktion unter Bildung eines locker gebundenen Ionenpaares.*

a) Aktivierung

Bei Einsatz von Derivaten des Bis(cyclopentadienyl)-Zirconocendichlorids $(Cp)_2ZrCl_2$ monoalkyliert das MAO - wie in Abb. 3-6 dargestellt - zuallererst das ÜM-Metallzentrum und es entsteht ein $(Cp)_2ZrClMe$-Komplex. In einem weiteren Schritt wird vom MAO ein Chloridanion abstrahiert, wobei schließlich das katalytisch aktive Kation $[(Cp)_2ZrMe]^+$ und das Gegenion $[Cl\text{-}MAO]^-$ entsteht [74]. Andere mechanistische Überlegungen gehen von einer Alkylierung bis zum Dimethylzirconocen aus, mit einer anschließenden Abstraktion eines Methylcarbanions (CH_3^-) durch das MAO zur Generierung des aktiven Kations [18,4].

In jedem Falle handelt es sich um die polymerisationsaktive Spezies um ein Monoalkylmetallocenkation. Diese Theorie wird untermauert durch die Tatsache, dass starke Lewis-Säuren wie $B(C_6F_5)_3$ ein Methylcarbanion von Dimethylkomplexen des Typs Cp_2MMe_2 abspalten können, wobei polymerisationsaktive Cp_2MMe^+-Kationen entstehen [4]. Dass das MAO eine größere Rolle als ein simples Methylierungsagens im Reaktionsmechanismus spielt, wurde durch Experimente von *Chien und Wang* [38] deutlich. Bei Ersatz des MAO durch das ebenfalls äußerst effektive Methylierungsmittel TMA fielen die Polymerisationsaktivitäten auf ein Drittel bis ein Viertel. Man geht davon aus, dass dieser Unterschied auf die schützende Wirkung des MAO^--Gegenions zurückgeht.

Nach dem das MAO das aktive Zirconocenmonomethyl-Kation generiert hat, fungiert das MAO als ein stabilisierendes, sperriges und vor allem inertes Gegenion. Das formale Kontaktionenpaar ist der eigentliche Katalysator. Hierbei werden auch clathratartige Cluster mit Cl^- oder Metallocenen als Gast in einem Gast-Wirt-Komplex vorgeschlagen [42]. Einerseits ist das Anion labil genug an das Kation gebunden, um die Polymerisation nicht zu behindern. Andererseits ist die Bindung aber stark genug, um eine Abschirmung des aktiven Zentrums von der Umgebung zu bewirken. Eine bimolekulare Desaktivierung wie bei der Nutzung von Alkylaluminium als Aktivator findet deshalb nicht statt, was die deutliche Aktivitätserhöhung gegenüber TMA als Aktivator erklären kann [79].

Auch andere inerte Ionen können das Metallocen-Kation stabilisieren. Fluorierte Borate wie $B(C_6F_5)_4^-$ und $MeB(C_6F_5)_3^-$ reagieren ebenso wenig wie das $[Cl\text{-}MAO]^-$ mit der aktiven Spezies und können sogar industriell eingesetzt werden. Andere inerte Anionen, wie BF_4^-, BPh_4^-, und PF_6^- vergiften jedoch den kationischen Zirconocenmonoalkyl-Katalysator [53].

b) Kettenwachstum durch Olefininsertion

Der Mechanismus der Olefininsertion wurde intensiv untersucht und einer der ersten Vorschläge Anfang der 60er Jahre von *Cossee* veröffentlicht und gilt bis heute als wahrscheinlichste Route [74,41,11]. Ein repräsentativer Mechanismus ist in Abb. 3-7 dargestellt. Das aktive Kation hat mit seinen 14-Valenz-Elektronensystem eine freie Koordinationsstelle, an die sich dann das Olefinmonomer über seine π-Elektronen binden kann. Anschließend wandert über einen Vier-Zentren-Übergangszustand die an das ÜM-Metallzentrum σ-gebundene Alkylgruppe (die durch Aktivierung erzeugte Methylgruppe oder die Polymerkette) an die β-Position des Olefins. Dadurch wird wieder ein Monoalkylzirconocen-Kation generiert, das weitere Olefine in die wachsende Polymerkette insertieren kann. In diesem Mechanismus wandert die freie Koordinationsstelle von der einen auf die andere Seite am ÜM-Zentrum [38,79,53,18,74,4,56].

Modifikationen des *Cossee*-Mechanismus beinhalten α-agostische Wechselwirkungen zwischen einem Alkyl-H-Atom und dem Zentralmetall entweder im Grundzustand des aktiven Kations oder auch im Übergangszustand (*Green-Rooney-Brookhart*-Mechanismus) [74].

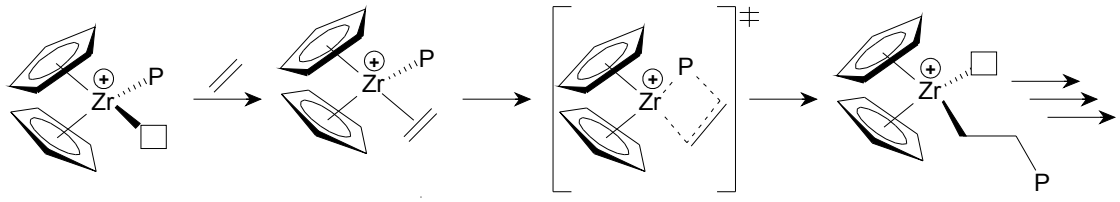
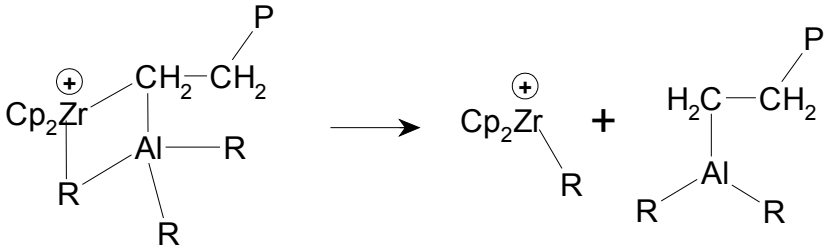
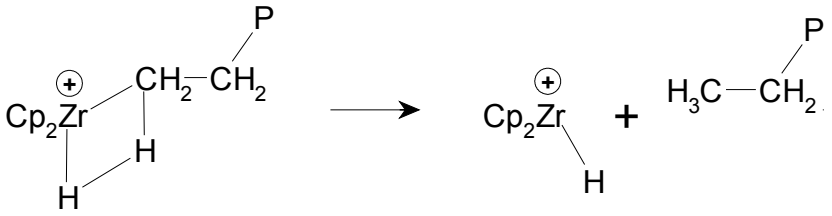
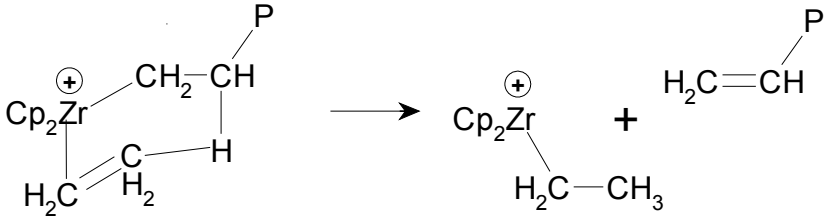
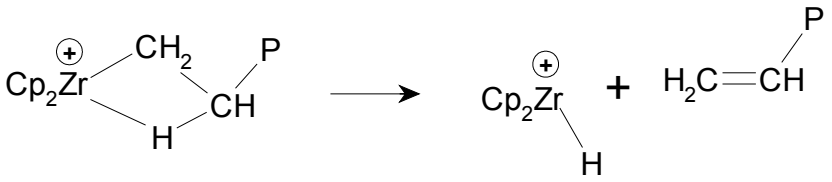


Abb. 3-7: *Mechanismus der Olefinpolymerisation durch direkte Insertion nach Cossee [74,4].*

c) Kettenabbruch

Der Abbruch des Kettenwachstums geschieht durch Kettenübertragung auf Aluminiumalkyle, Hydrierung und thermisch bedingte Spaltung des aktiven Zentrums durch β-Wasserstoff-Eliminierung mit H-Übertragung auf das Monomer oder das ÜM-Zentrum [41,42]. Die dabei generierten Metallalkyl- oder Metallhydrid-Kationen sind aktiv für weitere Polymerisationen. Tabelle 3-3 zeigt eine vereinfachte Darstellung dieser Abbruchsvorgänge. Der Kettenabbruch durch Wasserstoff wird ausgenutzt, indem H_2 als Regulator zur Steuerung der Molmasse eingesetzt wird.

Tab. 3-3: *Abbruchreaktionen bei der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation*

Kettenübertragung auf Aluminiumalkyl	
Hydrierung	
β-H-Eliminierung unter H-Übertragung zum Monomer	
β-H- Eliminierung unter H-Übertragung zum Zentralmetall	

d) Desaktivierungsreaktionen

In vielen Fällen wird während der Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren eine Abnahme der Aktivität beobachtet [79,25,42]. Diese Abnahme ist durch chemische Deaktivierungsreaktionen oder durch physikalische Effekte begründbar:

Chemische Fremddesaktivierung: Die aktiven Spezies werden durch Reaktion mit Katalysatorgiften (H_2O, O_2, polare Verbindungen) desaktiviert, die als Verunreinigungen im Reaktor vorliegen oder mit dem Monomerstrom kontinuierlich in den Reaktor eingetragen werden.

Chemische Eigendesaktivierung: Die aktiven Spezies sind thermisch instabil und werden besonders bei höheren Temperaturen desaktiviert. Eine weitere Möglichkeit der Desaktivierung der aktiven Metallocenspezies kann über Kondensationsreaktionen mit MAO

oder mit einem weiteren Metallocen erfolgen, was zur Bildung von Methan und inaktiven Spezies führt [79,25,42]:

$$Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_3 \;+\; H_3C[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_nAl(CH_3)_2$$

$$\rightarrow \; Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_2[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_nAl(CH_3)_2 \;+\; CH_4$$

bzw.

$$2\ Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_3 \;\rightarrow\; Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_2\text{-}M^{\oplus}Cp_2$$

Offenbar sind ÜM-CH_2-Al-Strukturen nicht aktiv für Polymerisationsreaktionen, weil die Polymerisationsgeschwindigkeit antiproportional zur Methanbildungsgeschwindigkeit ist. Bei ausreichenden Überschüssen von MAO kann eine Reaktivierung der Metallocenspezies erfolgen:

$$Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_2[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_n\text{-}Al(CH_3)_2 \;+\; H_3C[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_nAl(CH_3)_2$$

$$\rightarrow \; Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_3 \;+\; (CH_3)_2Al[\text{-}OCH_3AL\text{-}]_n\text{-}CH_2[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_n\text{-}Al(CH_3)_2$$

bzw.

$$Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_2\text{-}M^{\oplus}Cp_2 \;+\; 2\ H_3C[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_nAl(CH_3)_2$$

$$\rightarrow \; 2\ Cp_2M^{\oplus}\text{-}CH_3 \;+\; (CH_3)_2Al[\text{-}OCH_3AL\text{-}]_n\text{-}CH_2[\text{-}AlCH_3O\text{-}]_n\text{-}Al(CH_3)_2$$

Physikalische Desaktivierung: Durch die sich aufbauende Polymerhülle könnte der Zugang zu den aktiven Zentren erschwert werden. Dadurch würde die Konzentration des Monomers sinken und die Polymerisationsgeschwindigkeit fallen. *Eggert* [25] jedoch konnte im Falle von Metallocenkatalysatoren zeigen, dass dieser Effekt kaum eine Rolle spielt. Durch zeitliches Unterbrechen der Polymerisation über den Ersatz der Monomeratmosphäre mit Stickstoff konnte sie eine identische Deaktivierung nachweisen wie im Falle der ununterbrochenen Polymerisation. Eine Deaktivierung durch Ausbildung einer Diffusionsbarriere durch die wachsende Polymerhülle kann daher ausgeschlossen werden, weil der Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit auch dann stattfand, wenn die Polymerschicht aufgrund fehlender Polymerisation nicht dicker wurde. Ähnliche

Beobachtungen wurden von *EBERSTEIN* [23] im Falle der Polymerisation von Butadien mit einem auf Neodym basierenden Ziegler-Katalysator gemacht.

3.4 Heterogene Polymerisationskatalyse

Obwohl die metallocenkatalysierte Polymerisation in homogener Phase entwickelt worden war, hat diese Methode entscheidende Nachteile. Einerseits kann die Produktion von wohlgeformten und einförmigen Pellets in enger Partikelgrößenverteilung (inkl. einer hohen Schüttdichte) in homogener Phase nicht erreicht werden. Andererseits ist eine Anwendung einer neuen Katalysatorgeneration in bereits bestehenden Anlagen wünschenswert (sog. drop-in-Katalysatoren), um sich hohe Investitionskosten sparen zu können. Doch bei den bestehenden Gas-Phasen- und Slurry-Produktionsanlagen handelt es sich um heterogene Prozesse und diese benötigen geträgerte Katalysatoren. Zudem hat die Heterogenisierung eine dramatische Reduktion der benötigten Menge an Co-Katalysatoren um ca. 2 Größenordnungen zur Folge, was zu deutlichen Kosteneinsparungen führt [80,81,32]. So können ausreichende Polymerisationsaktivitäten schon ab MAO/Metallocen-Verhältnissen von 40 erzielt werden. Diese Gründe machen aus industrieller Sicht eine Fixierung der Aktivkomponente unausweichlich, obwohl diese mit einem Verlust an Aktivität gegenüber einem homogenen Prozess verbunden ist [70]. Letztendlich ist das Ziel der Trägerung [32] von Metallocenkatalysatoren für die Anwendung in einem heterogenen Niedrigtemperatur-Prozess (Gasphase, Slurry) die Beibehaltung der **Vorteile der homogenen Katalyse**, wie

- hohe Vielseitigkeit und Flexibilität der entsprechenden Synthese,
- Möglichkeit der Kontrolle der Polymermikrostruktur und
- hohe Aktivität,

in Kombination mit den **Vorteilen der heterogenen Polymerisationskatalyse**:

- Minimales Reaktor-Fouling,
- gute Morphologie und
- hohe Schüttdichte im Polymerprodukt.

3.4.1 Trägermaterialien

Für Ziegler-Katalysatoren hat sich das $MgCl_2$ als hervorragender Träger erwiesen und wird schon seit langem kommerziell eingesetzt. Für die metallocenkatalysierte Polymerisation von Olefinen wurde eine Vielzahl von Heterogenisierungsstrategien und Trägermaterialien untersucht. Unter den anorganischen Materialien befanden sich Bimsstein, diverse Oxide und Halogenide von Magnesium, Calcium und Aluminium [70,40], sowie Zeolithe [20,21,89]. Auch organische Trägermaterialien wie etwa Graphit [3] und Polymere wie Polystyrol [39,78, 82], Polyvinylpyridin [64] oder deren Copolymere [59] wurden untersucht. Eine weitere Strategie liegt in der Immobilisation des Metallocens auf der Trägeroberfläche [54].

Doch all diese unterschiedlichen Materialien konnten sich nicht gegen **Kieselgele (Silica)** durchsetzten. Oft erzielten sich mit den o. g. Trägerungen die erwünschten Polymermorphologien, aber die Aktivitäten blieben meist deutlich unter denen der silica-geträgerten Katalysatoren [32,20,21,89,39,78,64,59,82]. Als poröse Materialien sind zur Zeit die Kieselgele am besten als Träger für Metallocenkatalysatoren geeignet. Sie zeichnen sich aus durch [32]:

- Gute mechanische Eigenschaften (d. h. Fluidisierung im Prozess).
- Hohe Oberfläche und Porosität.
- Stabilität unter inerten Prozessbedingungen.

So viele Vorteile die Heterogenisierung für die Polyolefinpolymerisation bringt, so hat sie die Komplexität der Metallocenkatalysatoren deutlich erhöht, weil Einflüsse durch den Träger und die Trägerungsmethode hinzugefügt wurden.

3.4.2 Herstellung und Eigenschaften von Kieselgelen

Die in dieser Arbeit genutzten Metallocenkatalysatoren waren alle auf Kieselgel geträgert. Da die Natur des Trägermaterials für die heterogene Olefinpolymerisation eine große Rolle spielt, soll hier auf die Eigenschaften des Kieselgels als wichtigstes Trägermaterial eingegangen werden.

Kieselgel hat die nominale chemische Formel $SiO_2 \bullet H_2O$ und ist eine feste, amorphe Form von wasserhaltigem Siliciumdioxid, welches sich durch seine Mikroporosität und hydroxylierte Oberfläche auszeichnet. Seine Struktur ist eine zufällig verbundene Anordnung von polymerisierten, sphärischen Silicatpartikeln, den sog. **Primärpartikeln**, mit ca. 1 – 10 nm im Durchmesser. Die Eigenschaften des Silicagels resultieren aus seinen Primärpartikeln, dem

Zustand ihrer Aggregation und der Chemie ihrer Oberfläche, mit ihren Siloxan- (Si-O-Si) und Silanolgruppen (Si-OH). Die hohe spezifische Oberfläche (ca. 300 – 1000 m^2/g SiO_2) und Porosität der SiO_2-Partikel resultiert durch die Agglomeration der fast runden Primärpartikel, die ihr eigenes Porensystem - die Mikro- und Meso-Poren - aufbauen. Die Mikroporen (<2nm) stellen dabei den Hauptanteil der Oberfläche. Die Porengrößenverteilung der meisten industriell genutzten Kieselgelen ist in der Regel sehr klein und rangiert hauptsächlich zwischen 1-20 nm; die Poren können also als Meso- und Mikroporen klassifiziert werden [32, 91]. Allerdings kommen den Makroporen (> 50 µm) bei Polymerisationsreaktionen eine besondere Bedeutung zu (s. Kap. 3.4.4, S. 38f).

Großtechnisch werden Kieselgele durch *Neutralisation* von Alkalimetallsilicaten (Wasserglas) mit Mineralsäuren hergestellt [32,76,91], z.B.:

$$Na_2O \bullet 3.3\ SiO_2 \quad + \quad H_2SO_4 \quad \longrightarrow \quad Na_2SO_4 \quad + \quad 3.3\ SiO_2\downarrow \quad + \quad H_2O$$

Die Neutralisation des Alkalimetallsilicats initiiert eine Polymerisation von SiO_4-Tetraedern in einer zufälligen Form, bei der kleine, sphärische Partikel (die o. g. Primärpartikel) gebildet werden. Die zufällige Anordnung bewirkt eine amorphe Struktur und eine geringere Dichte für Kieselgel von 2,1 – 2,2 g/cm^3 im Vergleich zu Quarz (2,65 g/cm^3) [91]. Beim *Auswaschen* der bei der Umsetzung gleichfalls entstandenen Salze (z.B. Na_2SO_4) entsteht das sog. **Hydrogel**. Danach kann bis zu einem Feststoffgehalt von ca. 95% getrocknet werden. Die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung des fertigen Kieselgels werden gesteuert durch :

- den pH-Wert des Waschwassers,
- kontrollierte Alterungsprozesse und
- die Trocknungsbedingungen

Bei sauren Waschbedingungen erhält man engporige, bei neutralen mittel-, und bei basischen weitporige Kieselgele. Auch die Art des anschließenden *Trocknungsvorgangs* spielt eine Rolle. So erreicht man z. B. mit den durch Sprühtrocknung von Kieselsolen produzierten sphärischen SiO_2-Partikeln im späteren Polymerprodukt eine höhere Schüttdichte, als mit den durch Filtration im Anschluss an die Neutralisation und Mahlen des Filterkuchens erhältlichen unregelmäßig geformten Kieselgelen [32]. In Tabelle 3-4 ist ein Vergleich der Eigenschaften von Kieselgelen unterschiedlicher Herstellungsart angegeben.

Tab. 3-4: *Porenstruktur von Kieselgelen durch Unterschiedliche Herstellungsmethoden [91].*

	Langsame Trocknung		Schnelle Trocknung
	Saure Wäsche	Basische Wäsche	
Spez. Oberfläche (m^2/g)	750	325	390
Porenvolumen (cm^3/g)	0,4	1,1	1,8
mittl. Porendurchm. (nm)	2,1	13,5	18,5

Durch thermische oder chemische Behandlung kann die Struktur und damit die Eigenschaften des Kieselgels beeinflusst werden. Für die Nutzung von SiO_2 als Trägermaterial für Polymerisationskatalysatoren ist eine sorgfältige Calcinierung des Silicagels notwendig, um die Reaktion der ÜM-Verbindung mit Si-OH-Gruppen oder Wasser zu minimieren. Durch die thermische Behandlung bis 200 °C wird physikalisch sorbierte Feuchtigkeit entfernt. Bei höheren Temperaturen findet eine partielle Dehydroxylierung statt, wobei die Anzahl der Hydroxyl-Gruppen kontinuierlich von anfangs ca. 8/nm² abnimmt, bis bei ca. 600-800 °C ein fast komplett dehydratisiertes Silicagel mit ca. einer OH-Gruppe pro nm² vorliegt [32].

Für Katalysatoren der Firma Phillips wurden maßgeschneiderte Kieselgele eingesetzt, die sich durch einen geringen Verlust an Porenvolumen während des Trocknungsprozesses auszeichnen. Hergestellt wurden diese so genannten **Aerogele** aus Hydrogelen mit geringem Silicagel-Feststoffanteil durch Azeotrop-Extraktion des Wassers mittels organischen Lösungsmitteln (i. d. R. Alkoholen). Bei Einsatz von unterschiedlichen Wasser-Alkohol-Mischungen ließ sich dabei eine Reihe von Silicagelen mit gleich bleibender Oberfläche aber unterschiedlicher Porengrößenverteilung gewinnen. Diese Kieselgele mit hohem Porenvolumen zeichnen sich durch eine leichte Fragmentierbarkeit (vgl. Kap. 3.4.4) bei gleichzeitig hoher mechanischer Belastbarkeit aus [57,58].

3.4.3 Trägerungsverfahren

Für die Trägerung von Metallocene auf Silica kommen unterschiedliche Verfahren in Frage [32,75]. Die ***direkte Immobilisation*** auf dem vorbehandelten Träger führt in der Regel zu geringeren Polymerisationsaktivitäten, da ein Teil des Metallocens mit den auf der SiO_2-Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen zu inaktiven Spezies reagiert. Eine Variation dieser Methode ist die in-situ-Synthese von Metallocen auf dem Support oder die Reaktion einer funktionellen Gruppe des Metallocens mit der Trägeroberfläche unter Ausbildung von kovalenten Bindungen (Verankerung). Der Vorteil dieser Variante ist die Verhinderung des

Austrags der Aktivkomponente von der Katalysatoroberfläche („Bleeding“) und das Ausbleiben von Wandablagerungen im Reaktor. Jedoch wird diese Methode industriell noch nicht eingesetzt.

Als weiteres Verfahren bedient man sich der Vorbehandlung des Kieselgels mit dem Aktivator MAO, der mit den Oberflächen-Hydroxylgruppen reagiert. Erst nach Waschen und Trocknung erfolgt dann die Imprägnierung mit Metallocenkomponente. Die resultierenden Aktivitäten sind meist unzulänglich, können aber mit einem zusätzlichen Aktivator (AlR_3 o. MAO) erhöht werden, der als Scavenger fungiert und das Metallocen alkyliert.

Als beste Methode, um hoch aktive Metallocenkatalysatoren zu erzeugen, hat sich die ***Einstufen-Suspensions-Immobilisation*** erwiesen., bei der man eine Lösung von Metallocen-Komplex und MAO zuerst miteinander reagieren lässt und anschließend auf den Träger aufbringt. Die Aktivitäten und die resultierende Polymermorphologie kann hierbei über die Wahl bestimmter Konzentrationen und der Viskosität des organischen Lösungsmittels beeinflusst werden. Unter optimalen Bedingungen dringt die Lösung während des Trägerungsprozesses komplett in die Mikro- und Mesoporen des Silicagels ein und es kommt zu einer homogenen Verteilung der Aktivkomponenten ohne Ausbildung eines Konzentrationsgradienten im Trägermaterial. Dies kann über die EDRS-Analyse des MAO auf dem Träger nachgewiesen werden [32]. Zwar ist der Gewichtsanteil an ÜM-Komponente mit 0,1-0,3 % meist unterhalb der Nachweisgrenze, aber man geht davon aus, dass das ÜM genauso verteilt ist, wie das MAO.

Die *Witco GmbH* entwickelte 1995 eine Alternative zum Suspensionsprozess [37], in dem die aktiven Komponenten auf einem sprühgetrocknetem Silicagel in einem ***Gasphasen-Fließbettreaktor*** immobilisiert werden. Dabei konnte die Verteilung des Metallocens auf der Tägeroberfläche (homogen oder inhomogen) kontrolliert werden, indem die Zugabe von TMA und Wasser an drei verschiedenen Stellen des Reaktors variiert wurde. So war es auch möglich, Katalysatoren herzustellen, bei denen das Metallocen vollständig auf der äußeren Oberfläche immobilisiert wurde, weil dass im ersten Schritt gebildete MAO durch kontrollierte Zugabe von TMA und Wasser die Poren des Trägers verstopfte, welches ein Eindringen des Metallocenkomplexes in das Porengefüge verhinderte. EDRS-Analysen und Mikrotomschnitte der resultierenden Polymerpartikel zeigten, dass das Wachstum nur auf der äußeren Katalysatoroberfläche stattfand und es nicht zu einer Fragmentierung des Trägermaterials kam, trotz lang anhaltender Polymerisationsaktivität (40 min). Allerdings handelte es sich bei den 500 bis 1000 µm großen Polymerpartikeln um faserige Strukturen

von geringer Dichte, was die lang anhaltende Polymerisationsaktivität erklären könnte. Industriell sind solche Partikel wahrscheinlich wegen ihrer Morphologie wohl nur schwierig verarbeitbar und der großen Silicapartikel sind auch unerwünscht (s. folgendes Kapitel).

3.4.4 Polymerbildung im Kieselgel und dessen Fragmentierung

Polyreaktion stellen für die heterogene Katalyse eine besondere Problematik dar, weil das Polymerprodukt oftmals hunderte Male länger als der mittlere Porenradius (1 nm – 1 μm) des Trägermaterials ist. Kommerzielle Polyethylene haben typischerweise Molgewichte von 100.000 bis 200.000 g/mol mit einem nicht geringen Anteil von Ketten im Bereich von Millionen g/mol [57]. Es ist nur schwer vorstellbar, dass Moleküle dieser Größenordnung durch Diffusion das Porengefüge des Katalysators wieder verlassen können. Zudem handelt es sich bei dem Produkt um einen Feststoff, der bei Temperaturen weit unterhalb seines Schmelzpunktes im Porengefüge gebildet wird. Ein Verstopfen der Poren durch Polymerprodukt allerdings könne die Reaktion zum Erliegen bringen [83].

Um also Polymerisation mit hohen Ausbeuten ermöglichen zu können, werden Träger eingesetzt, die leicht zerkleinerbar sind. Dazu muss der im Inneren der Poren durch das heranwachsende Polymer entstehende hydraulische Druck ausreichen, um das Katalysatormaterial regelrecht aufzusprengen. Bei dieser so genannten **Fragmentierung** wird zuvor unzugängliche innere Oberfläche freigesetzt, die "frische" aktive Zentren beherbergt und die Polymerisationsaktivität ansteigen lässt.

Aber nicht nur der aktivitätssteigernde Aspekt der Fragmentierung des Katalysators ist erwünscht, sondern auch das Vorhandensein von nur möglichst klein dimensionierten Katalysatorfragmenten im Polymerprodukt. Bei unzureichender Fragmentierung und zu großen Fragmenten des Trägermaterials im Polymer ist das Polymer von geringer Qualität und kann z.B. nicht für die Herstellung von Folien genutzt werden (Verlust von Glanz, Transparenz, Streckbarkeit etc.) [32]. Doch gerade die Anwendung als Folien für Verpackungsmaterialien ist eines der Haupteinsatzgebiete für PE und PP. So gibt es Polymerisationsprozesse, bei denen durch Siebe im Bereich von 1-10 μm, die unzureichend fragmentierten Katalysatorreste aus den Polymeren entfernt werden müssen [57].

Deshalb ist es von entscheidender Wichtigkeit, die richtige Kombination von Trägermaterial und Trägerungsprozess zu wählen. Der Träger muss zusätzlich zu einer hohen Oberfläche auch eine genügende Fragilität während der Polymerisation aufweisen, aber andererseits robust genug für die Anforderungen im Prozess sein (Förderung, Druckbeständigkeit, etc.).

Bei Kieselgelen erfordert dieses generell ein hohes Porenvolumen und die meisten kommerziellen Kieselgele, die als Adsorbentien oder in der niedermolekularen Katalyse eingesetzt werden, können für Polymerisationsreaktionen nicht angewandt werden, weil ihr Porenvolumen zu gering ist [58].

Untersuchungen des Fragmentierungsvorganges, speziell mit experimentell ermittelten Größenordnungen der finalen Fragmente sind im Vergleich zu kinetischen Untersuchungen eher selten. *Buls und Higgins* [17] haben als eine der Ersten die Fragmentierung des Katalysatorträgermaterials für auf $MgCl_2$ geträgerten Ziegler-Katalysatoren untersucht. Mittels TEM-Analyse mikrotomographischer Schnitte von Polymerpartikeln konnten sie nachweisen, dass der Träger „augenblicklich" in die **Primärpartikel von 10-100 nm** zerbrach, welche gleichmäßig in der Polymermasse verteilt waren. Diese intensive Fragmentierung ist typisch für auf $MgCl_2$ geträgerte Katalysatoren, weil die Primärpartikel des $MgCl_2$ nur durch Van-der-Vaals- und elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Sie bildet die Basis für das Multigrain-Modell (vgl. Kapitel 3.5). Auf die wenigen Berichte von auf Silica geträgerte Polymerisationskatalysatoren soll im Folgenden detaillierter eingegangen werden.

a) Phillips-Katalysatoren

Die Fragmentierung von **Silica** während des Polymerisationsvorganges von Ethylen mit Cr-Katalysatoren wurde unter anderem intensiv von *McDaniels* im **Phillips Research Center** untersucht. Durch Veraschung des Polymers in der Partikelprobe konnten die finalen Katalysator-Fragmente des Silica (*Davison 952*) freigelegt und mittels Partikelanalyse und REM untersucht werden[57]. Die Fragmentierung war schon nach wenigen Minuten Polymerisationsdauer abgeschlossen. Die mittlere Fragmentgröße von ca. **8 µm** verringerte sich auch nicht bei weiterer Polymerisation. Des Weiteren hat *McDaniel* in seinem Übersichtsartikel über geträgerte Chrom-Katalysatoren zur Polymerisation von Ethylen [58] von den Zusammenhängen zwischen Porenmorphologie, Fragmentierung und Polymerisationsaktivität berichtet. Im Allgemeinen wurde eine Beendigung des Fragmentierungsvorganges nach wenigen Minuten Polymerisationszeit mit einer Fragmentgrößen im Bereich von **7-10 µm** beobachtet. Doch gäbe es Hinweise, dass es sich dabei um Reagglomerate von Fragmenten der Größenordnung **0,1 - 1 µm** handelt. Stickstoffabsorption und Quecksilber-Porosimetrie zeigten jedoch, dass besonders hohe Aktivitäten erzielt werden konnten, wenn durch gezielte Herstellung des Kieselgels der Hauptanteil des Gesamtporenvolumens aus Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 10-100 nm bestand. McDaniel folgerte, dass diese relativ großen Poren wichtig für eine hohe

Polymerisationsaktivität sind. Poren mit diesen großen Durchmessern seien während des Polymerisationsprozesses leichter zu fragmentieren, da hier die mechanische Widerstandskraft der Silicawände gegen das wachsende Polymer im Vergleich zu einem kompakten Kieselgel geringer ist. Außerdem könnten die Polymerketten bei einer solch o**ffenen Porenstruktur** leichter aus den Fragmenten entweichen.

Weist et al. [90] haben in ihren Studien drei Phillips-Katalysatoren unterschiedlichen anfänglichen Silica-Porenvolumens (1,1; 1,7 bzw. 2,3 ml/g, jeweils mit 1 Gew.-% Cr) im Hinblick auf die Veränderungen der Porenmorphologie des Katalysatorträgers mittels Elektronenmikroskopie und Quecksilber-Porosimetrie untersucht. Die Polymerisation von Ethylen fand bei sehr milden Bedingungen in einem Wirbelschichtreaktor bei 100 °C und 1 atm in einem Stickstoffstrom mit 10 Vol.-% Ethylen statt und wurde bei niedrigen Polymerausbeuten zwischen 0.1 und 20 g_{PE}/g_{Cat} unterbrochen. Hier zeigte, dass die Polymerisationsaktivität allein abhängig von der Fragmentierung des Trägers war. Ein Katalysator mittleren anfänglichen Porenvolumens (1,7 ml/g) fragmentierte schon früh, was zu hohen Aktivitäten bis 20 g_{PE}/g_{Cat} führte. Quecksilber-Porosimetrie zeigte im Falle des hoch aktiven Katalysators, dass dessen Fragmentierung schon vor dem vollständigen Füllen der Poren bei Aktivitäten von 0.4 g_{PE}/g_{Cat} begann. Die **0,1 - 1 µm** großen Fragmente wiesen eine Porenmikrostruktur auf, die dem Ausgangsmaterial ähnelte. Weist argumentierte, dass im Falle hoher Aktivität während der Expansion des Polymerpartikels zwischen den Fragmenten eine grobe Porenstruktur aufrecht erhalten geblieben war, die dem Monomer weiterhin den Zugang zu den aktiven Zentren ermöglichte. Dagegen fragmentierten zwei weitere Katalysatoren mit einem anfänglichen Porenvolumen von 1,1 bzw. 2,3 ml/g kaum und die Aktivität des Katalysators brach zusammen, nachdem die Poren mit PE überfüllt und verstopft waren.

Niegisch et al. [67] zeigten, dass die Hauptunterschiede zwischen der auf $MgCl_2$ und SiO_2 geträgerten Polymerisationskatalysatoren ganz zu Beginn der Polymerisation zu finden sind. Hierzu wurden Mikrotomschnitte von Polymerpartikeln auf Cr-Katalysatorbasis mittels EDRS-, REM- und TEM-Analysen untersucht. Über Partikel, die ganz oder teilweise durch Plasmaveraschung von Polymer befreit wurden, konnte ein direkter Einblick in das Polymerwachstum in den Polymerpartikeln erzielt werden. Bei schwach polymerisierten Katalysatorpartikeln mit einem Polymer-Katalysator-Verhältnis von 1:1 (Vol:Vol) war erkennbar, dass das PE zwischen den Silica-Primärpartikeln von 0,2 - 0,5 µm Größe gebildet wurde. Außerdem wuchs es im Partikelinneren langsamer als in der Partikelperipherie, wo es durch **Polymerkompression** zu einem dicht gepackten Polymer-Netzwerk kam. Allerdings

führte dies noch nicht zu einer Fragmentierung und die ursprüngliche Silica-Struktur blieb erhalten. Erst bei Erhöhung des Polymeranteils (5-100 Vol:Vol) wurde die **Fragmentierung** des Katalysatorträgers durch deutliche „Inseln" von Si-Konzentrationen in den Partikeln über REM-EDRS-Analysen sichtbar. Diese Silica-Fragmente waren außerhalb des Zentrums oder sogar am Rande des Partikels positioniert. Ihre Anzahl nahm mit steigenden Polymerausbeuten ab, was im Gegensatz zur augenblicklichen Fragmentierung von $MgCl_2$ auf einen zeitlich ausgedehnten und **sukzessiven Fragmentierungsprozess** des Silicamaterials hinwies. Bei lang anhaltend polymerisierten Polymerteilchen (>100 Vol:Vol) konnten per REM-EDRS keine Si-Fragmente mehr nachgewiesen werden. Doch blieb nach der Veraschung ein Netz von reagglomerierten Silicagelteilchen (mit jew. ~ **1 µm**) übrig, welche als größte Fragmente interpretiert wurden. In Polymerpartikeln aus industrieller Produktion (3.000-10.000 Vol:Vol) konnten dagegen keine Fragmente mehr sichtbar gemacht werden, wohl aber gelegentliche unfragmentierte Katalysatorpartikel.

An dieser Stelle sollte kritisch angemerkt werden, dass es sich bei den vorgestellten Untersuchungen um Methoden handelt, bei denen nicht unbedingt von zerstörungsfreien Bedingungen ausgegangen werden kann. Besonders die Plasmaveraschung von Polymerproben ist kritisch zu betrachten, da es bei der langsamen Verbrennung des Polymers zu einem Schrumpfungsprozess des Partikels und einer Reagglomeration der ursprünglich kleineren FKF kommen könnte (s. o., [58]). Somit sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten. Um diese Problematik zu umgehen, sollten idealerweise zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden angewandt werden. *Conner et al.* [19] haben daher die Computertomographie als solch eine Methode angewandt. Dabei konnten sie eine uneinheitliche Fragmentierung nachweisen, bei der sich die größeren Fragmente nähere an der Partikeloberfläche aufhielten. Außerdem waren noch bei Aktivitäten von 200 g_{PE}/g_{Cat} große Fragmente zwischen 30 und 80 µm auffindbar und Polymerpartikel mit Durchmessern über 50 µm bestanden zu 30-50 % aus Hohlräumen. Die Konzentration größerer Partikel am Partikelrand wurde durch eine Konvektion dieser Partikel erklärt. Dafür seien entweder die verstärkte Polymerisation von kleineren, nicht im Computertomographiebild (Auflösungsgrenze bei 3µm) sichtbaren Fragmenten im Partikelinneren verantwortlich. Oder aber es könnten Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt naturgemäß eine Phasentrennung erwirken, die das Polymer ins Zentrum des Partikels zieht und die Katalysatorfragmente am Rande isoliert.

b) Metallocenkatalysatoren

PIDUHN [69] berichtet von einer mit der Polymerisationszeit zunehmenden Fragmentierung eines Metallocenkatalysators bei der Gasphasenpolymerisation von Propylen. In den Polymerproben waren in REM und EDX-Aufnahmen Agglomerate von Silicafragmenten sichtbar, deren Größe mit steigender Polymerisationsdauer abnahm und die nach 90 Minuten verschwunden waren. Über die Größen der Fragmente konnten keine Angaben gemacht werden. Zwar waren Veraschung große Silicastrukturen auffindbar, doch eine Interpretation wurde durch Reagglomeration erschwert. Des weiteren berichtet *PIDUHN* von einem inhomogenen Polymerisationsstart. Nach Polymerisationszeiten von über einer Stunde traten noch unzerkleinerte Katalysatorpartikel auf.

In einer umfangreichen Studie über die Polymerisation von Propylen mit auf Silica geträgerten Metallocenkatalysatoren haben *FINK ET AL.* [80,70,94,95,32,81] besonderes Augenmerk auf die frühen Phasen der Polymerbildung, die Form des Wachstums und die Auswirkung auf das Trägermaterial untersucht. Um eine zeitliche Auflösung der Geschehnisse im Katalysatorpartikel zu gewährleisten, wurden die Slurry- oder Bulk-Polymerisationen bei besonders milden Bedingungen (niedrige Temperaturen, geringe Monomer- und Katalysatorkonzentrationen) durchgeführt. Die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten erhaltenen Polymerpartikel sowie daraus erhaltene Mikrotomschnitte wurden mittels TEM, REM-EDRS-Analysen untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Fragmentierung des Silicaträgermaterials von innen nach außen stattfindet (vgl. Abb. 3-8) und die Polymerisation in vier Phasen eingeteilt werden kann:

Während einer ***Präpolymerisationsphase*** wird um das SiO_2-Partikel eine Polymerhülle gebildet, begleitet mit der Abspaltung einiger kleiner SiO_2-Fragmente. In der anschließenden ***Induktionsphase*** findet ein nur langsames Füllen der Poren statt, weil die Polymerschicht mit einem Anteil von 70% kristallinem PP eine starke Diffusionsbarriere für das Monomer darstellt und die hydraulischen Kräfte für einen Bruch des Silicas noch nicht groß genug sind. Erst in der darauf folgenden ***Aktivierungsphase*** kommt es wegen beginnender Fragmentierung zu einem Aktivitätsanstieg unter Freisetzung neuer aktiver Zentren. Dabei wird das zentrale Silica langsam, schichtweise zerkleinert.

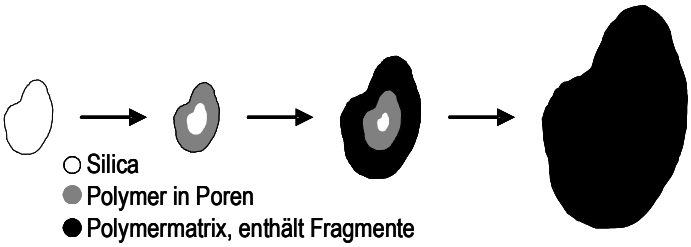


Abb. 3-8: *Fragmentierungsvorgang des Silica während der Propylenpolymerisation mit Metallocenkatalysatoren in Bulk-Phase und Slurry [80,81,70,94,95,32]*

Bei Erreichen des ***Aktivitätsmaximums*** ist der SiO_2-Träger komplett fragmentiert und homogen in der Polymermatrix verteilt. Die Größe der Fragmente konnte nach Polymerisationszeiten von 90 Minuten in den Mikrotomschnitten identifiziert werden und variiert zwischen 30-200 nm. Diese stellen die kleinsten erkennbaren Partikel dar, die auch bei wesentlich längeren Polymerisationszeiten nicht weiter zerfallen und aus 10 nm großen, sphärischen Silicat-Primärpartikeln bestehen [32]. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Particle-Growth-Modell entwickelt (s. folgendes Kapitel).

3.5 Einzelpartikelmodelle

Verschiedenste Konzepte der Fragmentierung sind in die Modellierung der heterogenen Polymerisation von Olefinen anhand der Betrachtung einzelner polymerisierender Partikel eingeflossen. Entweder wird eine Fragmentierung vernachlässigt oder von schlagartiger Zerkleinerung ausgegangen. Erst aufgrund jüngerer experimenteller Beweise für einen zeitlichen Ablauf der Fragmentierung bei auf Silica geträgerten Polymerisationskatalysatoren haben zu Modellen geführt, die den Prozess der Fragmentierung selbst im Modell mit berücksichtigten.

3.5.1 Solid-Core-Modell

In diesem Modell wird hierbei von einem sphärisch Katalysatorpartikel ohne jegliche Fragmentierung mit darum wachsender sphärischer Polymerhülle ausgegangen (vgl. Abb. 3-9). Die Reaktion findet ausschließlich auf der äußeren Katalysatoroberfläche statt. Das zentrale Element dieses Modells ist die Diffusion des Monomer durch die Partikelhülle, wobei der sich einstellende Konzentrationsgradient des Monomers über die Position im Partikel und

der Zeit berücksichtigt wird. Industriell werden nur Katalysatorsysteme eingesetzt, die stark zerkleinern, doch ist dieses Modell als Grenzfall für die Betrachtung von Wärme- und Massentransportlimitierungen interessant.

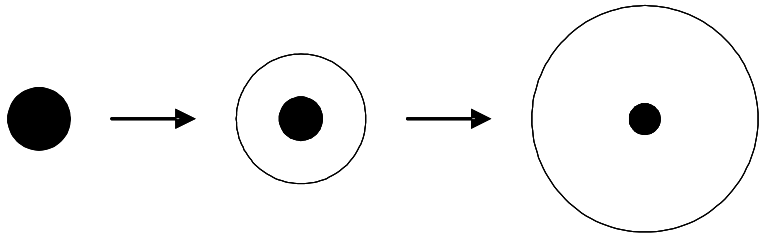


Abb. 3-9: *Solid-Core-Modell ohne jegliche Katalysatorfragmentierung*

CRABTREE ET. AL. [22] konnten mit dem Solid-Core-Modell experimentelle Ergebnisse wie Reaktionsgeschwindigkeit, Molmassen und Molmassenverteilung bei der Slurry-Polymerisation von Ethylen mittels Ziegler-Katalysatoren beschreiben, unter Berücksichtigung einer Deaktivierung der aktiven Zentren nach erster Ordnung. Nagel et. al. [65] zeigten mit diesem Modell, dass sich während der Slurry-Polymerisation im Partikel eine einheitliche Temperatur einstellt. Sie konnten so die allgemeine Annahme bestätigen, dass dieses Polymerisationsverfahren als isotherm betrachtet werden kann. Doch konnten sie mit ihren Berechnungen die hohen Molekulargewichtsverteilungen während der Ziegler-Natta-Katalyse nicht nachvollziehen. Die Ergebnisse zeigten, dass das SC-Modell für realistische physikalische und kinetische Parameter die ZN-Polymerisation nicht effektiv beschreiben kann. Die Dispersionsindizes blieben nahe 2.0 weit unterhalb experimentell ermittelter Daten, unabhängig der genutzten effektiven Diffusionskonstanten, da M_w und M_n sich jeweils gleichmäßig änderten und der DI daher konstant blieb.

3.5.2 Multi-Grain-Modell

Dieses Modell ist zwar von komplexerer Natur als das Solid-Core-Modell, aber auch realistischer. Es wird von einer schlagartigen Zerkleinerung des Katalysators auf eine konstant bleibende Anzahl von relativ wenigen Mikropartikeln (10-100) von geringer Größe (0,1-0,5 µm) gleich zu Beginn der Reaktion ausgegangen [65]. Jedes Mikropartikel kann als Mikroreaktor aufgefasst werden, der zwar einzeln für sich mit einer Solid-Core-Kinetik weiter polymerisiert, doch werden die Mikropartikel durch Verknäulungen der sich ausbildenden langen Polymerketten zusammengehalten. Dadurch kommt es zu einem Verbund der

Mikropartikel in einem Makropartikel und es muss zwischen der Diffusion innerhalb der Mikropartikeln bzw. zwischen den einzelnen Makropartikeln unterschieden werden. Das Makropartikelwachstum ergibt sich über die Summation der einzeln gerechneten Mikropartikel (s. Abb. 3-10).

Ursprünglich war das Modell von *YERMAKOW* [93] vorgestellt worden, aber die ersten detaillierten Rechnungen wurden erst durch die Arbeitsgruppe von *RAY* [65] durchgeführt. Mit diesem Modell konnten Nagel et. al z.B. breitere Molmassenverteilungen im Bereich von DI = 4-6 vorhersagen. Dafür haben sich als entscheidende Parameter der Katalysatorpartikelradius, die Makroporendiffusion sowie die Anzahl und Größe der Mikropartikel herausgestellt. Für höhere DI sind Mehrzentrenmodelle notwendig. Das Modell wurde von der Arbeitsgruppe um *RAY* stark erweitert um Wärmetransporteffekte und der Beschreibung der Polymermorphologie [33,34,66]. So wurden für die Gasphasenpolymerisation von Ethylen [33] keine relevanten Temperaturerhöhungen im Partikelinneren berechnet. Für den Gasfilm um das Partikel wurden Erhöhungen von 50 bis 100 °C zu Beginn der Polymerisation vorhergesagt, die innerhalb weniger Minuten jedoch auf zu vernachlässigende Werte abfielen. Temperaturerhöhungen dieser Größenordnungen können zu Polymererweichung oder -schmelzung und zu Partikelagglomerationen und Wandbelägen im Reaktor führen.

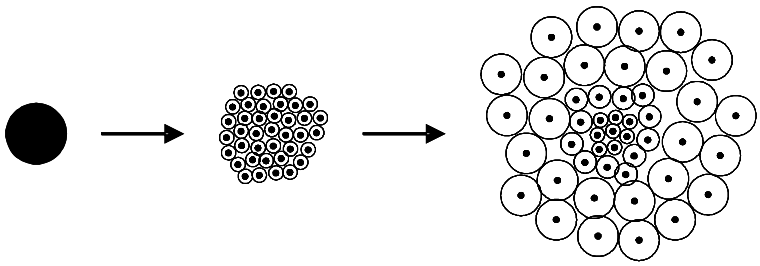


Abb. 3-10: *Multi-Grain-Modell mit schlagartiger Partikelfragmentierung zu Beginn der Polymerisation*

3.5.3 Polymeric-Flow-Modell

Neben dem Multi-Grain-Modell wird das Polymeric-Flow-Modell angewandt, um die breiten Molmassenverteilungen bei der Ziegler-Natta-Katalyse zu beschreiben. Nach einer schlagartigen Katalysatorzerkleinerung zu Beginn der Polymerisation, wird in diesem Modell ein pseudo-homogenes Polymerpartikel angenommen, in dem die Aktivkomponente und das Polymer eine Phase bilden. Während der Polymerisation entsteht ein Polymer-Fluss von innen nach außen, der radiale Gradienten für das Monomer eine ungleiche Verteilung des

Katalysators im Partikel und daher lokal unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeiten zur Folge hat (s. Abb. 3-11)[71,8].

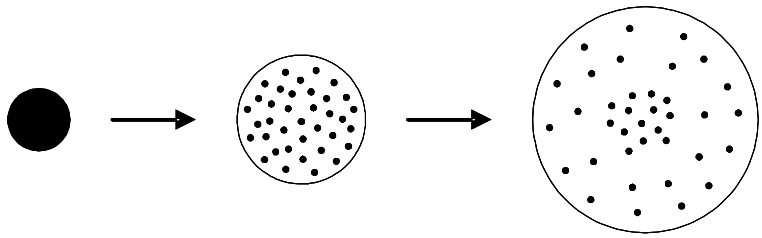


Abb. 3-11: *Polymeric-Flow-Modell*

3.5.4 Uniform-Site-Modell

Das Uniform-Site-Modell ist eine Abwandlung des Polymeric-Flow-Modells, in dem von einer Gleichverteilung der Aktivkomponente in der Polymermatrix ausgegangen wird (vgl. Abb. 3-12), womit die mathematische Handhabung vereinfacht wird [8].

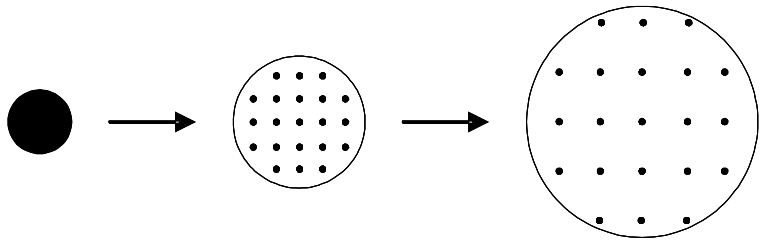


Abb. 3-12*: Uniform-Site-Modell*

3.5.5 Berücksichtigung des Fragmentierungsprozesses

In jüngster Zeit wird versucht, für auf Silica geträgerte Polymerisationskatalysatoren die Zunahme der an der Polymerbildung beteiligten Zentren zu Beginn der Polymerisation auch bei der Modellierung zu berücksichtigen.

3.5.5.1 REF-Fragmentation-Modell

Dieses Modell wurde in den 80er Jahren in der Arbeitsgruppe *CHIOVETTA* entwickelt [28,29, 30,31]. Es basiert prinzipiell auf dem Multi-Grain-Modell. Doch hier ist eine zeitliche Abhängigkeit der Fragmentierung, verursacht durch die Polymerisation implementiert. Die äußeren Poren werden von Polymer gefüllt und nach Überschreiten eines kritischen

Wachstums-Parameters brechen Fragmente (bis hinunter zu Größe der Primärpartikel von 2 nm) von dem Katalysatorkorn ab. Diese werden wie im Multi-Grain-Modell als sphärisch betrachtet und polymerisieren separat nach dieser Kinetik weiter. Der Fragmentierungsprozess wird so als ein von außen nach innen fortschreitender Prozess beschrieben (*'**R**adial **E**xternal **F**irst'*, vgl. Abb. 3-13).

Für das Wachstum der Primärpartikel bis zum Zeitpunkt des Bruchs einer Schicht von Mikropartikeln vom Katalysatorkern werden Werte zwischen 3-6 % der ursprünglichen Größe angegeben. Der gesamte Fragmentierungsvorgang ist in der Gasphasenpolymerisation, je nach Größe der angenommen Fragmente (2 - 40 nm), nach wenigen Sekunden abgeschlossen, für Fragmente im Bereich 20 nm schon innerhalb einer Sekunde. Für die Polymerisation von Propylen bei 80°C wurden Temperaturerhöhungen in Abhängigkeit der Fragmentgrößen zwischen 30 und 60 °C vorhergesagt, die innerhalb der ersten 1-2 Sekunden auftraten und nach 10 Sekunden wieder abgeklungen waren [28,29]. Diese Temperaturerhöhungen sind niedriger als die Vorhersagen für den das Partikel umgebenden Gasfilm nach dem Multi-Grain-Modell.

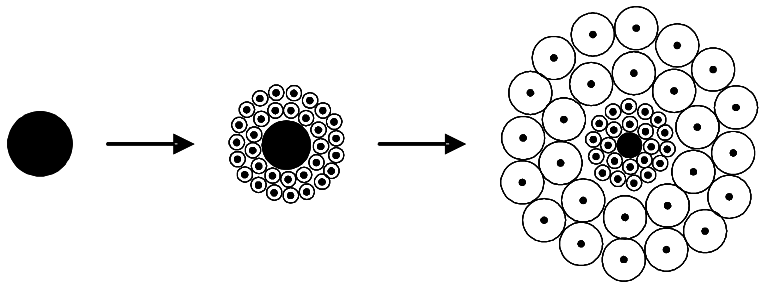


Abb. 3-13: *REF-Fragmentation-Modell nach CHIOVETTA*

3.5.5.2 Particle-Growth-Modell

Auch dieses Modell, das von *BONINI ET. AL.* [13] entwickelt worden war und von *PRZYBYLA ET. AL.* [70,71] weiterentwickelt wurde, stellt eine Modifikation des Multi-Grain-Modells dar. Hier wird dem bei Metallocenkatalysatoren beobachteten kontinuierlichen Anstieg der Polymerisationsaktivität Rechnung getragen, indem von einer sukzessiven Fragmentierung des Kieselgels während des Polymerisationsvorganges ausgegangen wurde.

Dafür wird das sphärische Partikel in 15 bis 40 Schalen aufgeteilt, wobei man davon ausgeht, das im Gegensatz zum REF-Modell nur die äußere Schale dem Monomer zugänglich ist und dort Polymerisation stattfinden kann. Das Polymer füllt zunächst die Poren und fördert die

Fragmentierung in dieser Schale. Bei Erreichen eines kritischen Wachstumsfaktors der Mikropartikel, wird die vollständige Füllung der Poren und die Fragmentierung der Schale angenommen, die dem Monomer den Zugang zur nächsten inneren Schale erlaubt.

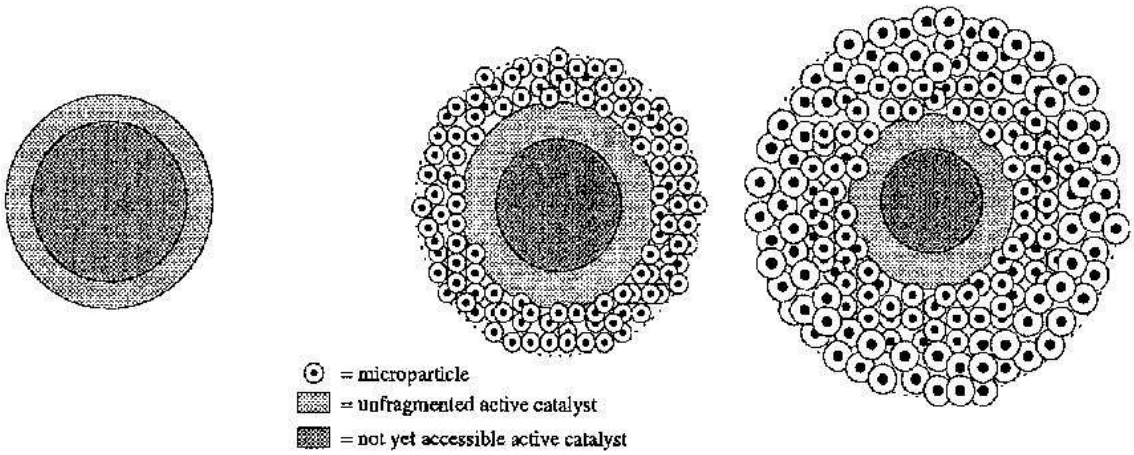


Abb. 3-14: *Particle-Growth-Modell für auf Silica geträgerte Metallocenkatalysatoren [13]*

Der Diffusionsprozess vom äußeren Rand bis ins Innere des Partikels wird beschrieben, indem eine Schale nach der anderen aktiviert und fragmentiert, bis der gesamte Katalysator fragmentiert wurde. Zu diesem Zeitpunkt unterscheidet sich das Particle-Growth-Modell nicht mehr von dem Multi-Grain-Modell. Ähnlich wie im REF-Modell wird der Fragmentierungsprozess über einen Wachstumsparameter der 5-10 nm großen Mikropartikel beschrieben, der hier jedoch weitaus größere Werte zwischen 1,4 und 2,2 annimmt. Die Fragmentierung des Silica benötigt also einen deutlich längeren Zeitraum, als es bei einem $MgCl_2$-Träger der Fall war (vgl. Abschnitt a)). Mit dem Particle-Growth-Modell konnten experimentelle Ergebnisse der Slurry-Polymerisation gut beschrieben werden [13]. *Przybyla et. al.* [70,71] erweiterten das Modell, um die Ausbildung einer Polymerschicht während der Präpolymerisationsphase um das ursprüngliche Katalysator-Partikel, die einer Diffusionsbarriere für das Monomer führt. Die Simulationsergebnisse konnten die experimentellen Ergebnisse und die beobachtete Verlangsamung der Katalysatoraktivität (Induktionsphase) in den frühen Stadien der Polymerisation gut beschreiben.

3.5.5.3 IRSF-Modell nach Chiovetta

In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelte die Arbeitsgruppe um *Chiovetta* ein komplexes Modell basierend auf den Ergebnissen der Ethylenpolymerisation mit Phillips-Katalysatoren (vgl. Kapitel XYC), das den Fragmentierungsvorgang selbst vorhersagt. Dies geschieht unter Berücksichtigung realer physikalischer Daten des Katalysators, wie

Katalysatoraktivität, Porosität, ursprüngliche Partikelgröße, Dichte und Oberfläche. In diesem Ansatz [26,27] wird nicht wie im REF- Modell von einer schalenartig von innen nach außen vordringenden Fragmentierung ausgegangen. Vielmehr bricht das Katalysatorpartikel, ausgelöst durch die Polymerbildung in seinem Poreninneren, in vergleichsweise große Subpartikel auseinander, die dann jeweils wieder in Fragmente zerbrechen. Dieser sukzessiv fortschreitende Vorgang wurde als *'**I**nternal **R**eplication **S**equence **F**ragmentation'* (***IRSF***, s. Abb. 3-15) bezeichnet.

Dabei wird von einer Polymerbildung zunächst auf der äußeren Oberfläche in den besser zugänglichen äußeren Bereichen der Makroporen ausgegangen, ähnlich wie bei der Quecksilber-Porosimetrie, wo das Hg zunächst in die großen Poren eindringt und erst bei höherem Druck in die kleineren vordringt. Die Polymerschicht verringert die Zugänglichkeit für das Monomer in den tieferen Bereichen des Katalysatorkorns. Weitere Polymerisation übt mechanischen Druck auf den Träger aus, weil das feste PE nicht wie flüssiges Hg in die Poren vordringen kann. Durch den Druck bricht der Träger in grobe Bruchstücke auf, bevor die Poren ganz gefüllt sind, (wie von *Weist et. al.* [90] berichtet, vgl. Kapitel , S. 38). Erst jetzt sind auch die inneren Bereiche des ursprünglichen Katalysatorpartikels besser erreichbar. Das entspricht formal einer Freisetzung von neuen aktiven Zentren, welche die Zunahme der Aktivität erklären kann. Polymerisation findet wieder in den größeren erreichbaren Poren der Fragmente statt und der Fragmentierungsprozess wiederholt sich in den darin neu zugänglichen Mikroporen. Dadurch brechen die Fragmente in sich weiter in Subfragmente auf usw. usf. Die Fragmentierung stoppt, wenn die Poren in den Fragmenten zu klein sind, um eine effektive Polymerbildung und einen genügenden Druckaufbau für weitere Fragmentierung zu gestatten. Hierbei wurde von FKFs im Bereich von 30 nm ausgegangen. Von diesem Zeitpunkt an findet die Polymerisation ausschließlich auf den aktiven Zentren auf der äußeren Oberfläche der finalen Fragmente statt.

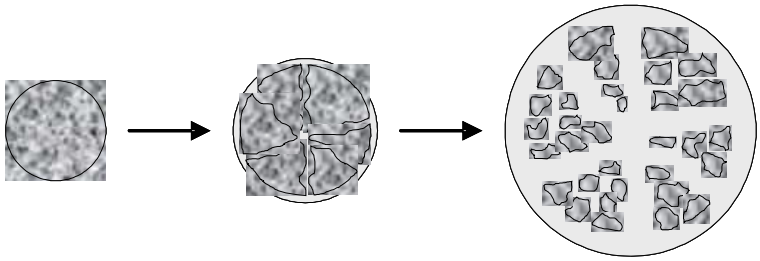


Abb. 3-15: *IRSF-Modell nach Chiovetta et. al. [26,27].*

Dieser komplexe Fragmentierungsvorgang konnte zeitlich mittels Daten über Geometrie und Porosität des ursprünglichen Katalysators beschrieben werden . Ausgehend von einem über Porositätsdaten eingestellten Porenfüllfaktor wurde die Fragmentierung über eine Sequenz von Additionen aktiver Oberflächen und Porenvolumina zu dem für das Monomer zugängliche Bereich zeitlich beschrieben. Die Anzahl der Fragmentierungen eines jeden realen Katalysators konnte so vorhergesagt und musste nicht mehr angenommen werden. Das Modell berechnete für Polymerisationszeiten von Stunden hohe Aktivitäten, die sich einzig aus der dem Modell zugrunde liegenden Fragmentierung ergeben. Auch Änderungen der Porosität hin von einem porösen Katalysator ($\varepsilon \sim 0{,}7$) hin zu einem relativ kompakten Polymerkorn ($\varepsilon \sim 0{,}3$) konnten präzise vorausgesagt werden, wobei die Porositätsänderungen während der kurzen Fragmentierungsphase stattfindet. Bei der anschließenden lang anhaltenden Polymerisation ändert sich die Morphologie kaum (keine "Fülleffekte" und Blockierungen), so dass die aktiven Zentren für das Monomer gleichsam erreichbar bleiben, was die weiterhin hohe Aktivität erklärt. Das Modell wurde für drei verschiedene Reaktionsbedingungen angewandt. Dabei ergaben sich für alle drei Bedingungen sechs aufeinander folgende Fragmentierungsschritte bis zum Abschluss der Fragmentierung, die aufgrund der hohen Aktivitätsunterschiede innerhalb stark unterschiedlicher Zeiträumen zwischen unter einer Sekunde und über einer Stunde stattfanden (vgl. Tab. 3-5).

Tab. 3-5: *Übersicht über die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Katalysatorfragmentierung mittels IRSF-Modell nach* CHIOVETTA ET. AL. *[26,27].*

Bezeichnung	***Monomer-druck***	***Katalysatoraktivität*** $g_{PE}/(g_{Cat} \cdot h)$	***Fragmentierungs-schritte***	***Fragmentierungs-dauer***
LALP	niedrig	1	6	66 min
HALP	niedrig	50	6	4 min
HAMP	mittel	10 000	6	0,6 s

LALP = low activity and low pressure
HALP = high activity and low pressure
HALP = high activity and medium pressure, analog industriellen Bedingungen mit hoher Polymerausbeute

Für die HAMP-Bedingungen wurden Temperaturerhöhungen im Partikel von 18 °C innerhalb der ersten Sekunde vorhergesagt. Diese waren nach ca. 2 min wieder abgeklungen, weil sich mit fortschreitender Polymerbildung auch die Austauschfläche für die Wärmeabfuhr im wachsenden Polymerpartikel vergrößerte. Diese moderaten Erhöhungen sind für industrielle Prozessbedingungen als unproblematisch einzuordnen.

3.6 Produktionsprozesse für HDPE

Die Produktion von HDPE kann in drei verschiedenen Umgebungen geschehen: In Suspension (Slurry), in Lösung oder in der Gasphase. Die kapitalintensivsten Prozesse sind die Lösungsprozesse, weil in ihnen hohe Kosten für die Reinigung, Rückgewinnung und das Recycling des Lösungsmittels sowie die hohen benötigten Drücke anfallen. Die Investitionskosten für eine HDPE-Anlage stellen den größten Einzelanteil unter den Gesamtkosten dar, wobei für Gasphasenverfahren die geringsten Investitionskosten aufzuwenden sind. Unter Berücksichtigung des relativ hohen Anteils an Rohstoff- und Energie-Kosten (75-80 % der Produktionskosten, im Gasphasenverfahren sogar bis zu 90 %), kann folgende Produktionskosten für HDPE in Relation zum Gasphasenprozess gemacht werden:

- Gasphase 1
- Loop-Slurry 1.025
- in Lösung 1.047
- in Lösung unter Hochdruck 1,12
- Rührkessel-Slurry 1,13

Die häufigsten Technologien für die industrielle Produktion von HDPE sind die Slurry-Polymerisation und die Gasphasen-Polymerisation. Für die jeweiligen Prozesse müssen die Katalysatoren eigens optimiert werden [49].

3.6.1 Suspensions-Prozesse (Slurry)

Die Bildung von PE, suspendiert in einem inerten Verdünnungsmittel (meistens Kohlenwasserstoffe), ist die älteste Polymerisationsmethode und geht schon auf die ersten Patente von Ziegler zurück [92,49]. Sie ist auch heute noch wegen ihrer Flexibilität und aufgrund jahrelanger Optimierung weit verbreitet. Heute kann die gesamte Bandbreite an HDPE von niedermolekularen Wachsen bis zu UHMWPE mittels dieses Prozesstyps hergestellt werden. Moderne Anlagen nutzen hoch aktive Katalysatoren und es besteht keine Notwendigkeit mehr, die Katalysatorreste aus den Polymerprodukten zu entfernen, was die Anlage erheblich vereinfacht hat. Ca. 60% der gesamten PE-Menge werden über die Slurry-Polymerisation hergestellt. Genutzt wird dieses Verfahren u. a. von den Firmen *Hoechst*, *Montedison*, *Mitsubishi*, *Dow* und *Nissan*. Als Reaktortypen werden hauptsächlich kontinuierliche Rührkessel (z.B. *Hoechst*) und Loop-Reaktoren (z. B. *Phillips*) eingesetzt.

Als Beispiel für diesen Prozesstyp soll hier kurz auf den Particle-Form-Prozess von *PHILLIPS* eingegangen werden. Er wurde 1961 eingeführt und stellt eine der effizientesten Implementierungen der Slurry-Polymerisation dar. In den 90er Jahren wurden nahezu 30 % aller HDPEs über diesen Prozesstyp hergestellt [49]. Ein vereinfachendes Fließbild ist in Abbildung 3-16 dargestellt. Eine breite Vielfalt von Chrom- und Ziegler-Katalysatoren wurde für diesen Prozess entwickelt. Mit den Phillips-Katalysatoren werden HDPE mit relativ breiter MMV produziert, während mit anderen Katalysatoren HDPEs mit niedrigeren Molmassen und Polymere mit engeren MMV erhältlich sind.

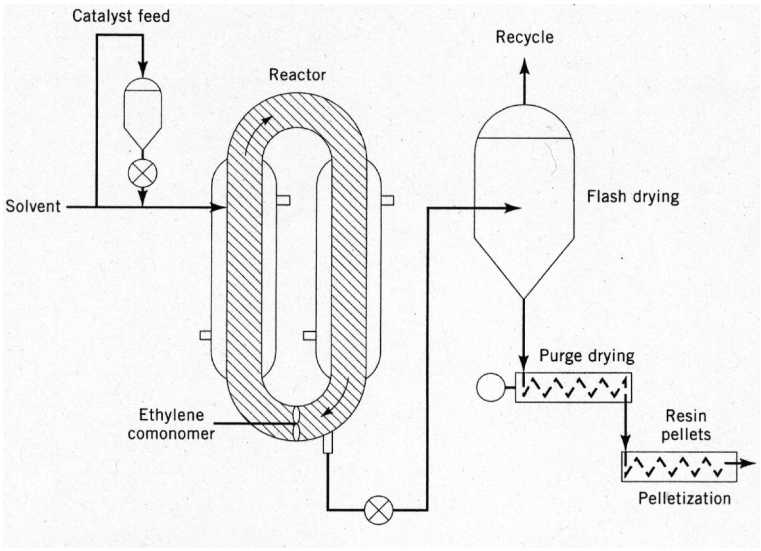


Abb. 3-16: *Fließbild des Phillips-Particle-Forming-Prozesses*

Der Reaktor besteht aus gefalteten Schlaufen mit vier ca. 50 m langen und ½-1 m durchmessenden vertikalen Rohren, die über ca. 5 m kurze horizontale Einheiten verbunden sind. Die gesamte Rohrlänge wird über einen Heizmantel thermostatisiert. Eine Mischung aus Katalysator- und Polymerpartikeln in einem leichten Lösungsmittel (Isobutan, Isopentan) wird mit einer Geschwindigkeit von 5-12 m/s im Kreis gefahren. Diese hohe Umlaufgeschwindigkeit verursacht eine turbulente Strömung, die für einen effektiven Wärmeaustausch sorgt und Wandablagerungen im Reaktorinneren verhindert. Der Reaktor operiert bei Gesamtdrücken zwischen 30 und 45 bar und Temperaturen von 70-110 °C. Ethylen, Katalysator und Lösungsmittel sowie bei Bedarf das Comonomer werden kontinuierlich eingespeist und die Polymerpartikelkonzentration bei 20-25 % gehalten. Die durchschnittliche Verweilzeit reicht von 0,5 bis 2,5 Stunden. In Abscheidern wird der Slurry auf ca. 60% eingeengt und kontinuierlich abgeführt. Wegen des hohen Umsatzes von 95-98 % wird keine

Ethylenrückgewinnung benötigt. Das Lösungsmittel wird nach der Abscheidung vom Polymer wieder in den Kreislauf zurückgeführt.

3.6.2 Gasphasen-Polymerisation

Die Vorteile eines Gasphasenprozesses sind die geringeren Investitions- und Betriebskosten, weil der Aufwand für Lösungsmittelreinigung und -rückfuhr entfallen. Die Gasphasenpolymerisation zur Erzeugung von HDPE wurde 1968 von der *UNION CARBIDE CORPORATION* (*UCC*) eingeführt und dann weltweit unter Lizenz (als *UNIPOL*-Verfahren) eingesetzt. Mehrere andere Firmen haben unabhängig weitere Gasphasen-Verfahren entwickelt, darunter *BRITISH PETROLEUM*, *NAPHTHACHIMIE*, *AMOCO* und *BASF*. Ein Gasphasen-Reaktor enthält ein Partikelbett, das entweder mechanisch durch Rühren der durch einen Gasstrom hoher Geschwindigkeit bewegt wird. Diese Technologie ist ökonomisch und flexibel, da mit ihr eine Vielfalt verschiedener fester oder geträgerter Katalysatoren bei relativ geringem Druck eingesetzt und mit ihm sowohl HDPE, LDPE als auch PP hergestellt werden kann. So werden ca. 20 % der weltweiten PE-Produktion über moderne Gasphasen-Verfahren hergestellt [49].

3.6.2.1 Wirbelschicht-Verfahren

Zu den Fließbettverfahren gehört das schon o. g. UNIPOL-Verfahren der *UCC*. Er ist hochflexibel und mit ihm kann eine hohe Anzahl von Polymerisations-Katalysatoren genutzt werden, darunter Phillips-, heterogene Ziegler- und geträgerte Metallocenkatalysatoren [49]. Viele der Anlagen sind als sog. „swing-plants“ entwickelt worden, in denen sich je nach Bedarf sowohl HDPEs als auch LLDPEs herstellen lassen [92].

Der Reaktor besteht aus einem bis zu 30 m hohem Turm mit einem Längen-Durchmesser-Verhältnis von ~ 7 (vgl. Abb. 3-17). Die gleichmäßige Fluidisierung erfolgt über den Ethylengasstrom durch eine gelochte Verteilerplatte am Reaktorboden. Die schnelle Gaszirkulation garantiert eine effiziente Wärmeabfuhr, allerdings auf Kosten des Umsatzes; der Ethylenumsatz eines Durchgangs beträgt nur ca. 2 %. Um eine präzise Kontrolle der Polymerisationsparameter zu erlangen, wird oft Stickstoff als Inertgas eingespeist. Unreagiertes Ethylen wird in der Erweiterungszone im oberen Bereich des Reaktors vom Polymerbett getrennt, anschließend gekühlt, komprimiert und dem Reaktor wieder zugeführt. Die Reaktortemperatur wird üblicherweise unter 110 °C gehalten, um die Bildung von

klebrigem Polymermaterial zu vermeiden, das der Fluidisierung entgegenwirkt und zu Ablagerung an der Reaktorwand neigt (Reaktor-Fouling) [49].

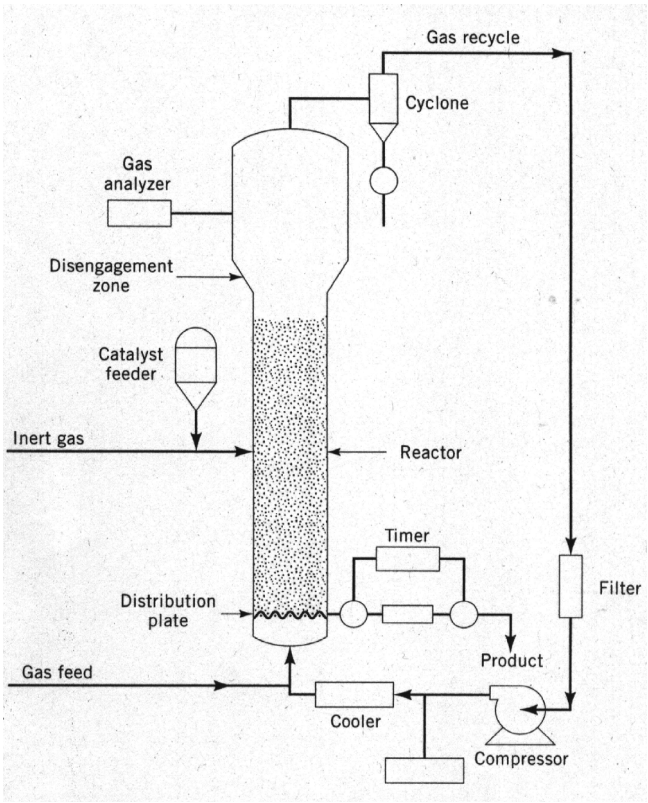


Abb. 3-17: *Fließbild des UNIPOL-Prozesses der UCC*

Der Druck liegt zwischen 7 und 20 bar. Ein fester Katalysator wird kontinuierlich über eine Verteilerplatte eingespeist, entweder als trockenes Pulver oder als konzentrierter Suspension in hoch siedendem Mineralöl. Cokatalysatoren sowie Comonomere werden unterhalb des Verteilers in Lösung zugeführt. Bei der Produktion von LLDPEs wird die Verdampfungswärme der am Kühler kondensierten Comonomere zur Kühlung der Polymerpartikel genutzt. In diesem Falle ist auch der Umsatz höher. Die hier am häufigsten verwendeten α-Olefine zur Kontrolle der Polymerdichte sind 1-Buten und 1-Hexen. Polymerpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ~ 500 µm werden aus dem Fließbett durch ein System von Ventilen und in ein Serie von Trommeln zur Entfernung von unreagiertem Ethylen und Comonomer geschleust, bevor sie granuliert werden.

Ein dem UNIPOL-Prozess ähnliches Gasphasenverfahren wurde von der *NAPHTHACHIMIE* entwickelt. In ihm kam ein proprietärer, hoch aktiver Ziegler-Katalysator basierend auf Magnesium und Titan in Kombination mit einem Trioctylaluminium-Cokatalysator zum

Einsatz [49]. Auch Modifikationen des Fließbett-Prinzips wurden zur Produktion von HDPE herangezogen, darunter die Kombination zweier hintereinander geschalteter Fließbettreaktoren zur Produktion von HDPE mit breiten Molmassenverteilungen durch die UCC und Mobil Chemical Co.

3.6.2.2 Gasphasenreaktion in Rührautoklaven

Unabhängig voneinander haben *AMOCO* und die *BASF* eine Polymerisationstechnologie entwickelt, die auf gerührten Gasphasenreaktoren basiert. *AMOCO* verwendet einen horizontal gelagerten, zylindrischen Reaktor, der durch Wehre in einzelne Zonen unterteilt ist (vgl. Abb. 3-18). Der Reaktor wird bei Temperaturen zwischen 70 und 80 °C mit Drücken um 20 bar operiert und nutzt eine Vielfalt von Polymerisationskatalysatoren, darunter Phillips- und Ziegler-Katalysatoren. In jeder Zelle werden die Polymerpartikel durch langsam rotierende Rührblätter bewegt. Das Bett wird über die Zufuhr von recycelten Gasen, Ethylen, Wasserstoff und Comonomere über den Reaktorboden fluidisiert. Die Katalysatorkomponenten werden dagegen über Einlässe oberhalb des Polymerbetts zugeführt. Dies geschieht zusammen mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Butan, Isopentan), die über ihre Verdampfung für die Wärmeabfuhr sorgen.

Während ihres Wachstums wandern die Polymerpartikel über die Wehre durch jede rückvermischte Zelle, was zu einer engen Verweilzeitverteilung führt. In jeder Zone kann die Temperatur, die Comonomer- und Wasserstoffkonzentration einzeln gesteuert werden, was zu einer Kontrolle von Molgewicht und MMV des Polymers führt. Die Aufteilung in einzelne Zonen ermöglicht im Vergleich zu Wirbelschichtverfahren einen weitaus höheren Umsatz je Durchgang, obwohl die Rückgewinnung der Kohlenwasserstoffe den Prozess auch komplizierter macht.

Das von der *BASF* entwickelte Gasphasenverfahren nutzt einen vertikalen Reaktor, in dem ein Rührer mit großen Blättern das Partikelbett fluidisiert. In diesem Verfahren werden die geträgerten Ziegler-Katalysatoren, Wasserstoff und das Monomer dem energisch agitierten PE-Bett kontinuierlich zugeführt. Ein Teil der Polymerpartikel wird abgeführt und in einem Zyklon vom Gasstrom getrennt, der über eine Kühlschleife wieder zurückgeführt wird. Die in diesem Prozess genutzten Operationsparameter sind dem des Amoco-Verfahrens ähnlich.

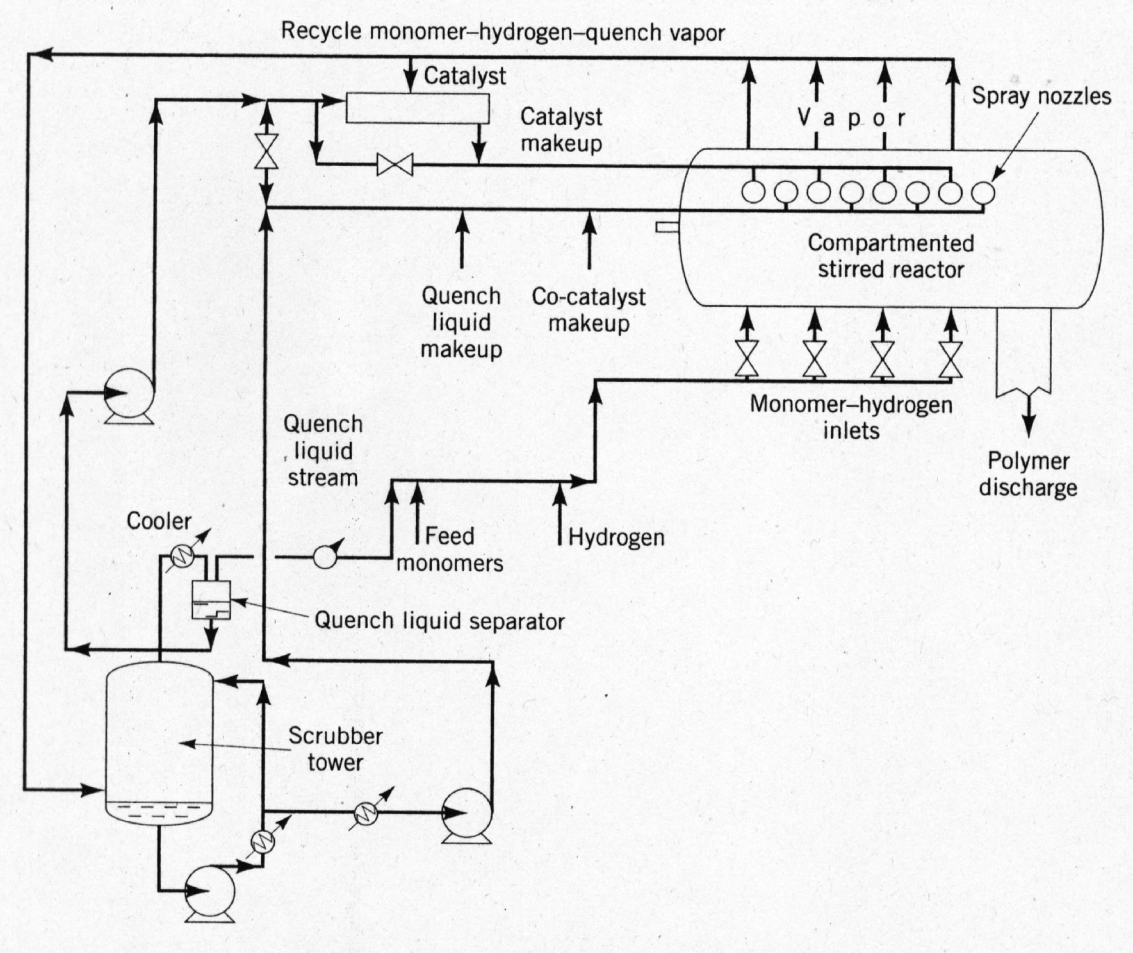


Abb. 3-18: *AMOCO-Prozess zur Erzeugung von HDPE*

3.6.3 Mischverfahren

Im SPHERILENE-Prozess von *MONTEDISON* wurde eine Kombination eines kleinen Slurry-Loop-Reaktors mit ein bis zwei anschließenden Gasphasen-Fließbett-Reaktoren genutzt. Darin konnten mittels Ziegler-Katalysatoren PEs mit dichter Partikelmorphologie erzeugt werden, so dass das kostspielige Granulieren des Polymers entfiel [49].

Eines der modernsten Verfahren stellt der BORSTAR-Prozess der Firma *BOREALIS POLYMERS OY* dar [15]. Mit einem proprietären Ziegler-Katalysator kann die gesamte Breite an PEs über LLDPE zu HDPE und bimodalem PE in ein und derselben Anlage produziert werden. Auch die Herstellung von PP ist möglich. Der Prozess liefert die Kontrolle über einen weiten Bereich von Molmassen, Molmassenverteilung und Comonomerverteilung. Er kombiniert einen Loop-Reaktor mit überkritischem Propan als Reaktionsmedium mit einem in Reihe geschalteten Gasphasen-Fließbettreaktor (s. Abb. 3-19).

Der Prozess startet bei Zugabe des Katalysators in den Loop-Reaktor, eine weitere Katalysatorzugabe in den Gasphasenreaktor ist nicht notwendig. Im Loop-Reaktor wird im Vergleich mit Isobutan, das in anderen Prozessen als Lösungsmittel genutzt wird (vgl. Kapitel 3.6.1), von der reduzierten Löslichkeit des PE im überkritischen Propan Gebrauch gemacht. Dadurch kann das Risiko der Ausbildung von Wandablagerungen (reactor fouling) drastisch reduziert werden und die erzeugbare Dichte des Polymers ist weniger limitiert.

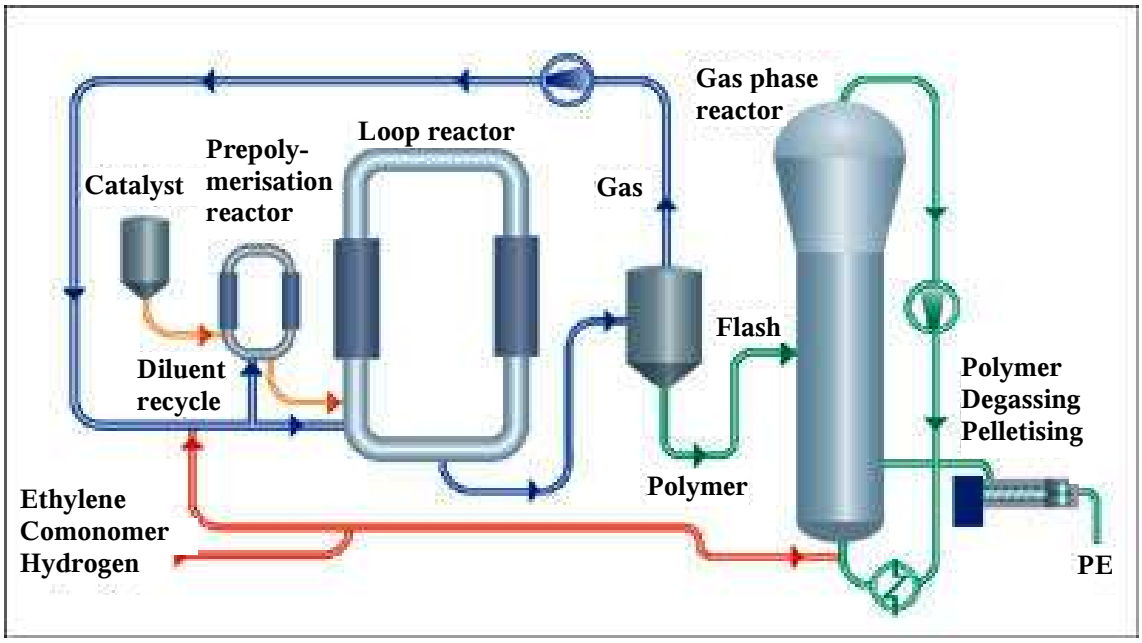


Abb. 3-19: *BORSTAR-Prozess der BOREALIS POLYMERS OY [15].*

Durch separate Kontrolle der beiden Reaktoren kann die Modalität des PEs auch bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten kontrolliert werden. Für bimodale Produkte werden die Polymere mit geringerem Molekulargewicht im Loop-Reaktor gebildet, während hochmolekulare Polymere im Gasphasenreaktor formiert werden. Auch eine Manipulation des Comonomeranteils für bimodale Polymere innerhalb der beiden Reaktoren ist möglich. Erhöhung des Comonomeranteils im Gasphasenreaktor, wo die hochmolekulare Polymerfraktion gebildet wird, ermöglicht erhöhte Weichheit, höhere Schlagresistenz und verbesserte Dichtungseigenschaften des erzeugten Polymers.

Der genutzte proprietäre Katalysator (*BORSTAR BC-200*) behält im Gegensatz zu konventionellen Ziegler-Katalysatoren einen höheren Anteil seiner Aktivität bei Zugaben von Wasserstoff zur Molekulargewichtskontrolle bei und ermöglicht somit hohe Produktausbeuten in gesamten Arbeitsbereich der genutzten Wasserstoffkonzentrationen. Ein entscheidender

Vorteil der bimodalen PE ist ihre gute Extrudierbarkeit bei gleichzeitig hoher Schlagfestigkeit. Ein entscheidender Vorteil der bimodalen PE gegenüber konventionellen HDPEs ist die Beibehaltung einer guten Extrudierbarkeit bei Erreichen hoher Molekulargewichte, welche nötig sind, um eine hohe Schlagfestigkeit des Produkts zu erzielen.

3.7 Videomikroskopie

Die Videomikroskopie ist eine **optische Methode** zur Ermittlung der Größen von kleinen Partikeln. Mit ihr sind, im Gegensatz zu Lichtstreuungsmethoden, die individuellen Wachstumskinetiken einzelner Katalysatorpartikel zugänglich. Damit bietet sich auch eine Möglichkeit für ein tieferes Verständnis der Polymerisationsvorgänge in den einzelnen Katalysator- bzw. Polymerpartikel.

Videomikroskopie an polymerisierenden Katalysatorpartikeln wurde erstmals in der Arbeitsgruppe Reichert angewandt und im weiteren Verlauf der Anwendung konnte diese Methode ständig weiterentwickelt werden. Videomikroskopische Untersuchungen von geträgerten Ziegler-Katalysatoren wurden erfolgreich eingesetzt, um die Gasphasen-polymerisation von Butadien mit einem Neodym-Ziegler-Katalysator zu verfolgen. Zu Beginn wurden die Experimente in Glasküvetten durchgeführt [24].

Die Weiterentwicklung der Methode führte über den Gebrauch von Standard-UHV-Bauteilen [10] zur Nutzung des von Bartke entwickelten und auch in dieser Arbeit verwendeten Minireaktors mit integriertem Sichtfenster durch *Zöllner* und *von Gilardi* [87,96,97,98]. Sie konnten in ihren Untersuchungen desselben Neodym-Katalysators das Startverhalten der Katalysatorpartikel und das Größenwachstum der Polymerpartikel während der Gasphasenpolymerisation verfolgen. Aufgrund der optischen Eigenschaften des Katalysators, der nach einer Induktionsperiode bei Einsetzen der Polymerisation transparent wurde, konnte auch der genaue Startzeitpunkt der einzelnen Partikel ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass zu dem Zeitpunkt, an dem alle sichtbaren Katalysatorpartikel polymerisationsaktiv waren, auch die gleichzeitig über die Druckrampentechnik gemessene differentielle Polymerisationsaktivität ihr Maximum erreichte.

Die Videomikroskopie wird inzwischen auch von anderen Arbeitsgruppen für die Unter-suchung von Polymerisationen in der Gasphase angewandt. *Pater et. al.* [68] berichten

allgemein über die Möglichkeit mittels Videomikroskopie wachsende Polyolefinpartikel zu beobachten und führen als Beispiel vier annähernd gleichmäßig wachsende Partikel in der Gasphasenpolymerisation von Propylen (bei 40 °C und 8 bar) mit einem Ziegler-Katalysator an. *KNOKE ET. AL.* berichten über die Analyse des Größenwachstums eines heterogenen Zirconocen/MAO/-SiO_2-Katalysators in der Gasphasenpolymerisation von Ethylen [50,51]. Dabei wurden bei 60 °C und 10 bar unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der individuellen Partikel festgestellt. Das Ausmaß des Wachstums war abhängig von der Größe der Katalysatorpartikel, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit mit der ursprünglichen Katalysatorpartikelgröße zunahm. Das individuelle Wachstumsverhalten wurde auf

- Unterschiede im Partikelvolumen (verursacht durch den Trägerungsprozess),
- Probleme bei der Wärmeabfuhr bei größeren Partikeln (lokale Hotspots),
- geringere Fremddesaktivierung der größeren Partikel und
- die erhöhte Zahl der aktiven Zentren in größeren Katalysatorpartikeln

zurückgeführt. Eine Aussage über die Zahl der insgesamt untersuchten Partikel wurde nicht getroffen. Eine Abschätzung über die statistische Aussagekraft der Ergebnisse ist daher nicht möglich.

4 Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit wurden drei industrielle Metallocenkatalysatoren auf ihr Aktivitätsverhalten in der industriell bedeutenden **Gasphasenpolymerisation von Ethylen** untersucht. Die verwendeten Katalysatoren basierten auf Zirconium oder Hafnium als Zentralmetall und wurden durch den Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO) aktiviert. Diese neueste Generation der koordinativen Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Metallocenen spielt in der aktuellen Forschung eine bedeutende Rolle.

Ziel der Untersuchungen war es, das Aktivitätsverhalten der Katalysatoren unter relativ **industrienahen Bedingungen** zu untersuchen, d. h. bei Temperaturen um 80 °C und Monomerdrücken um 4 bar. Dabei wurde die in der Arbeitsgruppe entwickelte **Minireaktionstechnik** zum schnellen Screening von heterogenen Polymerisations-katalysatoren in der Gasphase für die Untersuchungen angepasst. Gleichzeitig sollte von der innovativen Technik der **Videomikroskopie** Gebrauch gemacht werden, um das Verhalten **einzelner Partikel** im Reaktor direkt beobachten zu können.

Weitere Untersuchungen der in den Polymerisationsexperimenten erhaltenden **Polymerpartikel** sollten Einblicke in die Vorgänge im Inneren der Polymerpartikel während der Polymerisation liefern.

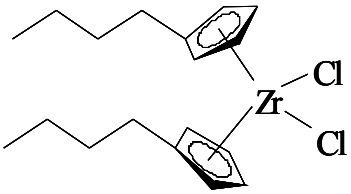
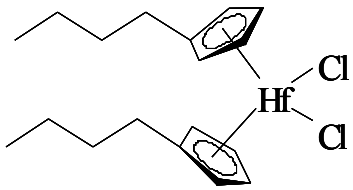
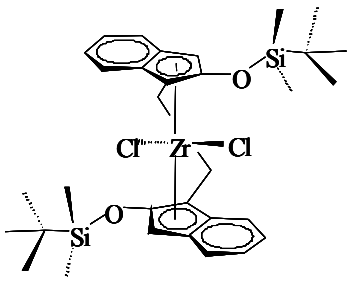
5 Experimentelles zur Gasphasenpolymerisation von Ethylen

5.1 Untersuchte Metallocenkatalysatoren

Die Gasphasenpolymerisation von Ethylen wurde mit den drei in Tab. 5-1 dargestellten Metallocenkatalysatoren untersucht, die gebrauchsfertig von der Firma *Borealis Polymers Oy*, Finnland, zur Verfügung gestellt worden waren. Sie haben dieselbe Art der Trägerung und Aktivierung gemeinsam und unterscheiden sich entweder durch das zentrale Übergangsmetall (Zr oder Hf) oder das Ligandensystem. Die Aktivierung erfolgte durch MAO.

Bei der Trägerung wurde jeweils dasselbe Kieselgel[1] mit der durchschnittlichen Partikelgröße von 40 µm genutzt. Dabei kam die sog. **„dry mixing"-Methode** zum Einsatz, in der das Metallocen und das MAO vor der Imprägnierung in einer Menge Toluol gelöst werden, die exakt dem Porenvolumen der Menge des verwendeten Kieselgels entspricht. Das Verhältnis von Aluminium zum entsprechenden Übergangsmetall betrug 200 mol/mol. Die Katalysatorpräparation war nicht Teil dieser Arbeit und Details darüber finden sich in [43,2].

Tab. 5-1: *Die in den Untersuchungen dieser Arbeit genutzten Metallocenkatalysatoren.*

„CAT1"	„CAT2"	„CAT3"
		
$(n\text{-}Bu\text{Cp})_2ZrCl_2$	$(n\text{-}Bu\text{Cp})_2HfCl_2$	$C_2H_4(t\text{-}Bu(CH_3)_2SiO\text{-}Ind)_2ZrCl_2$
Partikelgröße 40 µm	Partikelgröße 40 µm	Partikelgröße 20 µm
Al/Zr = 200	Al/Zr = 200	Al/Zr = 200
w_{Zr} = 0,18 Gew.-%	w_{Hf} = 0,35 Gew.-%	w_{Zr} = 0,18 Gew.-%

CAT1 wurde als **Standardkatalysator** für alle angewandten Untersuchungsmethoden genutzt:

1 *Grace Davison*: Sylopol® 55SJ, calciniert bei 600 °C, Porenvolumen 1,5-1,7 ml, Oberfläche 350 m²/g, gesamter SiOH-Anteil 920 µmol/kg.

- Videomikroskopie (Kapitel 3.7)
- Untersuchungen der Polymerpartikel (Kapitel 5.7)
- Kinetik der Ethylenpolymerisation(Kapitel 6.3)

In Abb. 5-1 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von CAT1 dargestellt, in der die annähernd sphärische Struktur des Trägermaterials ersichtlich wird. Für die kinetischen Untersuchungen der Polymerisation wurde von CAT1 auch eine stark gemahlene Version genutzt, die im Folgenden als **„CAT1g“** bezeichnet werden soll (vgl. Kap.6.3.5).

Die videomikroskopischen Untersuchungen der polymerisierenden Katalysatorpartikel wurden auch auf CAT2 und CAT3 ausgedehnt (näheres s. Kapitel 3.7). CAT3 lag nur in einer Charge mit durchschnittlicher Partikelgröße von 20 µm vor, die durch Siebung aus der ursprünglichen Trägercharge erhalten worden war.

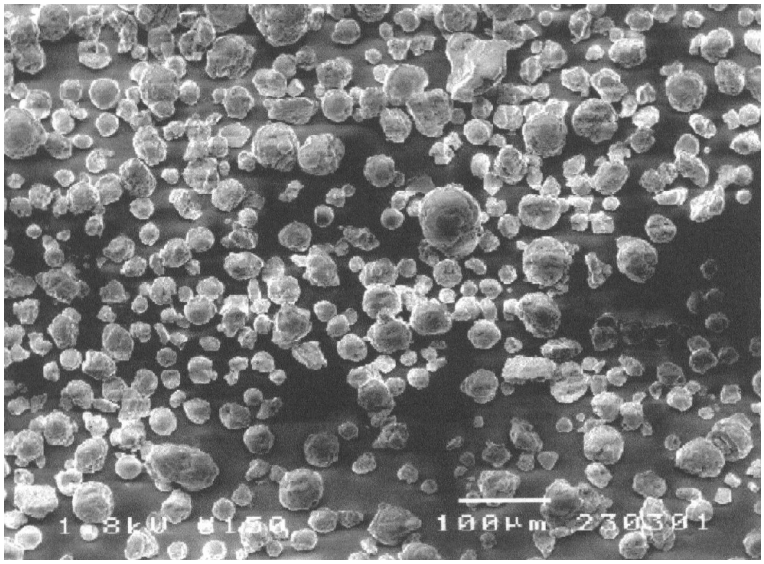


Abb. 5-1: *Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Cat1.*

5.2 Polymerisationsanlage

Die Polymerisationen wurden in einem Semi-Batch-Reaktor durchgeführt, der von *BARTKE* für ein Screening von heterogenen Polymerisationskatalysatoren entwickelt worden war. Er hat damit die Gasphasenpolymerisation von Butadien mit einem auf Neodym basierenden Ziegler-Katalysator erfolgreich untersucht [8,9,7,6].

Der als **Mini-Reaktor** bezeichnete Reaktor vereinte die in verschiedenen vorangegangenen Untersuchungen genutzten Konzepte und Methoden des Arbeitskreises: Sein geringes **Volumen**[1] und die minimale Anzahl von Anschlüssen ermöglichte es, den gesamten Reaktor

1 Das Volumen der Reaktionskammer betrug 22,2 ml, das der Zuleitung bis zum Magnetventil 10,4 ml.

in eine **Handschuhbox** zu überführen. In den Reaktordeckel war ein Sichtfenster implementiert, das einen Einsatz optischer Online-Untersuchungsmethoden (Videomikroskopie) ermöglichte. Dieser Vorteil wurde von *ZÖLLNER* und *VON GILARDI* [98,1,87,97] in ihren videomikroskopischen Untersuchen des schon o.g. Neodym-Ziegler-Katalysators genutzt (vgl. Kap. 3.7). *KALLIO* verwendete den Reaktor mit Sichtfenster bei der Untersuchung des Einflusses von Licht auf die Aktivität der drei auch in dieser Arbeit genutzten Metallocen-Katalysatoren in der Gasphasenpolymerisation von Ethylen [43,45,46]. Ein Foto und ein schematisches Schnittbild des Reaktors ist in Abb. 5-2 wiedergegeben.

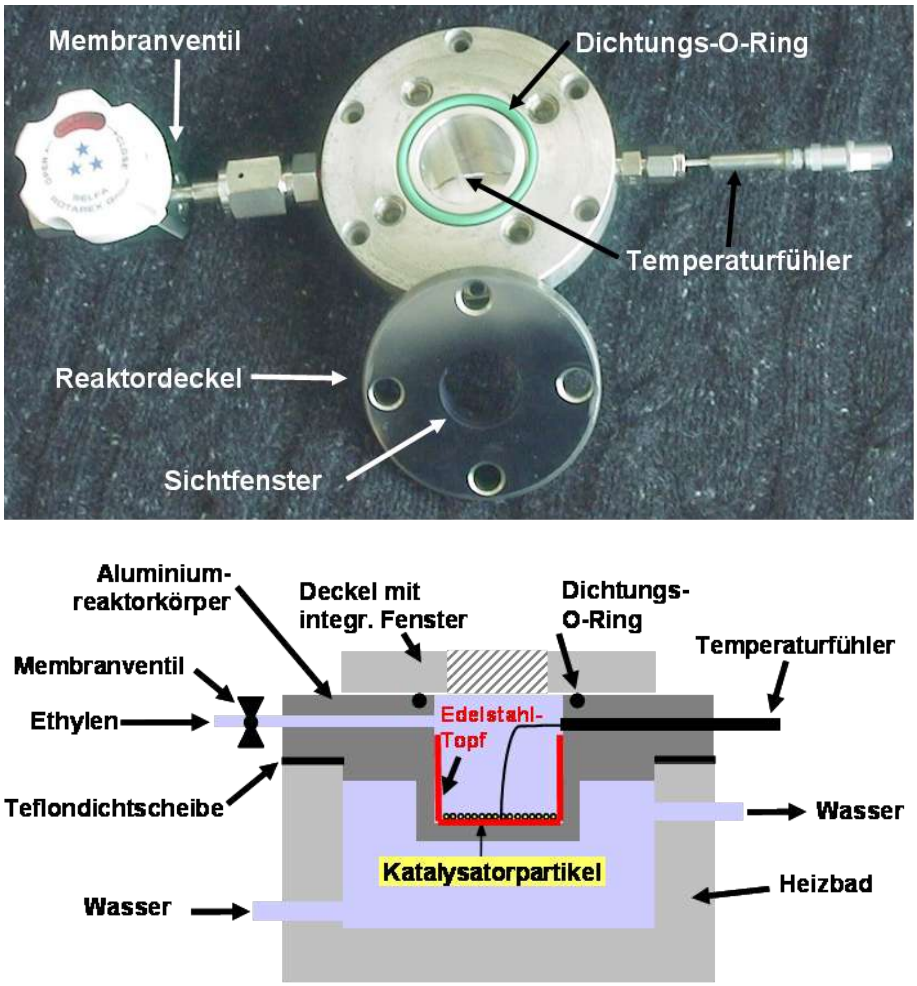


Abb. 5-2: *Foto des Reaktors und Schnittbild des Reaktorkörpers mit temperierbarem Heizmantel (hier in der modifizierten Version mit integriertem Temperaturfühler und Nutzung eines Topfs in der Reaktionskammer).*

Die Polymerisationsaktivität wurde über den Monomerverbrauch durch die von *BARTKE* implementierte Druckrampentechnik ermittelt. Ein PC-gesteuertes Magnetventil wurde geöffnet, wenn eine durch den Monomerverbrauch vorgegebene untere Druckgrenze erreicht

wurde. Bei Erlangen des oberen Drucklimits wurde das Ventil wieder geschlossen. Das Wiederbefüllen des Reaktors dauerte ca. 1 s, da die Differenz zwischen den Grenzen nur 30 mbar betrug. Bei den verwendeten Gesamtdrücken von 3 bis 5,9 bar kann man also von **quasi-isobaren Polymerisationsbedingungen** sprechen.

Für die Polymerisation mit **Metallocenkatalysatoren** sind im Vergleich zu Ziegler-Katalysatoren höhere Reinheitsanforderungen notwendig, da Metallocene äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser, sowie polare Verbindungen im Allgemeinen reagieren. Zu diesem Zweck wurde das Leitungssystem zur Monomerversorgung der bestehenden Anlage stark vereinfacht und die Anzahl der benötigten Verbindungen, Verschraubungen und Ventile auf ein Minimum reduziert, da jede dieser Verbindungen eine potentielle Leckquelle darstellt.

Die am häufigsten betätigten Kugelhähne wurden durch qualitativ hochwertige, metallisch dichtende Mebranventile ersetzt, die eine sehr hohe Schaltzahl zuließen. Außerdem konnten die Anschlüsse dieser Ventile[1] beliebig oft gelöst und wieder verbunden werden, ohne die Dichtung zu beeinträchtigen, was für das Reaktorkonzept unumgänglich war. Bei Nutzung von einfachen Kugelhähnen hatte sich das wiederholte Öffnen und Schließen der Standard-Swagelok-Anschlüsse in Vorversuchen als häufige Leckquelle herausgestellt.

Weiterhin wurde das Monomerreinigungssystem neben der bereits vorhandenen Molsiebsäule (Å3+Å4) um zwei weitere Reinigungssäulen erweitert, um den im verwendeten Ethylen[2] enthaltenen Restgehalt an Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Als Reinigungsmaterial wurden Natriumaluminiumtetraethylat[3] ($Na^+[(C_2H_5)_4Al^-]$) und auf Kieselgel geträgertes MAO[4] eingesetzt. Der modifizierte Aufbau der gesamten Anlage ist der Abb. 5-3 zu entnehmen.

1 Membranventile mit VCR®-Anschlüssen der Firma *Swagelok* mit austauschbaren Edelstahldichtringen

2 *Messer-Griessheim,* Reinheitsgrad 4.5

3 *Prof. Fink, MPI Mühlheim*

4 TA 02794/HL, *Witco*

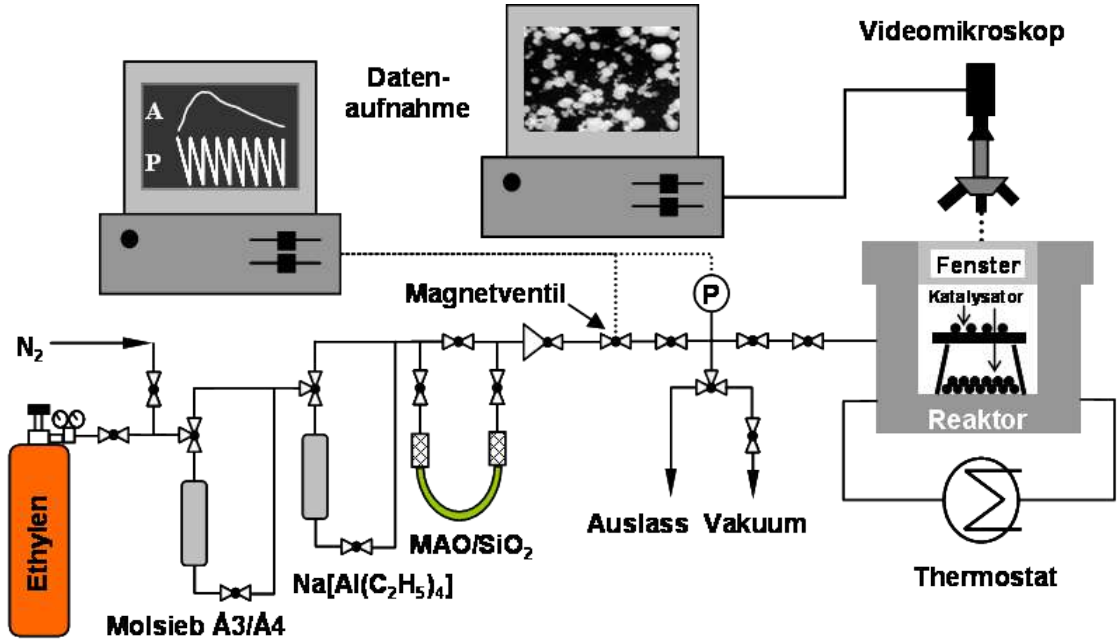


Abb. 5-3: *Schema der Polymerisationsanlage.*

Bartke [8,9,7,6] hatte nach jedem Polymerisationsexperiment den Reaktor an der Luft geöffnet und musste daher das Reaktorinnere in einem anschließendem aufwendigem Vorgang säubern und über Nacht in der beheizbaren Schleuse der Handschuhbox ausheizen. Von dieser aufwendigen Methode wurde Abstand genommen und der Vorteil des Minireaktors mit seiner Einführbarkeit in die Handschuhbox konsequent genutzt: Der Reaktor wurde **nur innerhalb der Handschuhbox** geöffnet, um ihn einerseits mit Katalysator zu bestücken und andererseits wiederum das entstandene Polymer zu entnehmen. Dadurch konnte eine Kontamination der inneren Oberfläche des Reaktors verhindert werden und die täglich zu erzielende Versuchsanzahl erhöhte sich erheblich. Die Zeitlimitierung bestand letztendlich ausschließlich in der gewählten Reaktionszeit. Statt einem einzigen waren so bis zu vier Experimente an einem Arbeitstag durchführbar.

Um das Einwiegen des Katalysators, sowie das Auswiegen des Polymers zu vereinfachen, wurde ein **Topf** aus Edelstahl eingesetzt, der passgenau in den Reaktor eingeführt werden konnte. Dadurch wurden auch eventuelle Verluste beim Überführen des Polymers zur Waagschale beim Auswiegeprozess vermieden. Ohne den Topf mussten Reste des Polymers aus dem Reaktor durch einen Pinsel entfernt werden. Damit konnte allerdings eine vollständige Entfernung der Polymerpartikel innerhalb der Handschuhbox nicht erfolgen, weil einige Partikel immer wieder wegen elektrischer Ladung am Reaktor haften blieben, was besonders in der Nut, in der der Dichtungs-O-Ring platziert wurde, zu Problemen führte. Die

Dichtigkeit des Reaktors wurde durch einen so kontaminierten O-Ring, in den sich die Polymerteilchen regelrecht hinein fraßen, nicht mehr gewährleistet und es kam zu vermehrten Fehlversuchen, hohem O-Ringverschleiß und allgemein einer schlechteren Reproduzierbarkeit der Experimente. Daher wurde der Topf standardmäßig in den Polymerisationsexperimenten eingesetzt. Nur in den späteren Experimenten mit integriertem Temperaturfühler musste auf ihn verzichtet werden (s. Kap. 6.4).

5.3 Durchführung der Polymerisationsexperimente

Die Polymerisation fand in **ruhenden Katalysator- bzw. Polymerpartikel** statt. Der Reaktor wurde dabei unter **isoperibolen Bedingungen** mit konstant gehaltenen Temperaturen im Temperiermantel bei **70, 80 oder 90 °C** betrieben. Auf ein Evakuieren des Reaktors wurde verzichtet, um eine Kontamination des Reaktors über von außen eindringende Luft zu verhindern. Folglich wurde das Ethylen nach Erreichen der Reaktionstemperatur auf die im Reaktor befindliche Inertgasatmosphäre der Handschuhbox (1 bar N_2) gepresst, so dass bei Gesamtdrücken von 3 bis 6 bar der *Partialdruck des Ethylens*[1] während der Polymerisation bei **2,3 - 5,3 bar** lag[2]. Als Referenzbedingungen wurden **4,3 bar C_2 und 80 °C** gewählt.

Vor Durchführung der Polymerisation wurde das Wasser im Thermostat auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und der Reaktor in der Handschuhbox unter Stickstoff mit dem Katalysator bestückt, geschlossen und ausgeschleust. Dabei wurde auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Katalysatorpartikel auf dem Reaktorboden geachtet.

Anschließend wurde der Reaktor an die Polymerisationsanlage angedockt. Der mit Luft kontaminierte Teil der Anschlussleitung wurde durch abwechselndes, kurzzeitiges Evakuieren und Befüllen (20 mal) mit Ethylen gereinigt. Gleichzeitig wurde der Reaktor durch das Wasserbad aufgeheizt. Andocken, Dekontamination der Anschlussleitung und Aufheizen des Reaktors dauerten zusammen ca. fünf bis zehn Minuten. Nach Erreichen der konstanten

---

1 Im Folgenden werden der Einfachheit halber die Einheiten von Ethylenpartialdrücken mit dem Zusatz „C_2“ angegeben (s. a. nächste Fußnote).

2 Polymerisationen wurden bei 3, 5 und 6 bar Gesamtdrücken durchgeführt. Die entsprechenden Ethylenpartialdrücke lagen respektive bei 2,3, 4,3 und 5,3 bar C_2. Die Berechnung des Ethylenpartialdrucks berücksichtigt die Erhöhung des Reaktionsvolumens von 22,2 ml (Reaktorvolumen) auf 32,6 ml nach Öffnung des Reaktorventils und Expansion des Schutzgases in die Monomerzuleitung (10,4 ml) bis zum Magnetventil.

Reaktionstemperatur wurde die Magnetventilsteuerung gestartet, gleichzeitig das Monomer auf den Reaktor gepresst und die Polymerisation setzte ein.

Bei Versuchende wurde der Reaktor von der Anlage abmontiert und schnellstens (noch heiß) wieder in die Schleuse der Handschuhbox überführt. Dort wurde er für ca. 15 Minuten evakuiert, um die Monomeratmosphere zu entfernen und die Polymerisation endgültig zu stoppen. Anschließend wurde die erzeugte Polymermasse im Topf ausgewogen.

Nach dem letzten Experiment des Tages wurde die mit Ethylen gefüllte MAO/Silica-Reinigungssäule evakuiert und mit Inertgas (N_2) gefüllt. *KALLIO* [44] hatte bei Vorexperimenten entdeckt, dass bei mehrtägigen Kontaktzeiten des Ethylens mit dem MAO in der Säule die ersten Experimente mit sehr geringer Polymerisationsaktivität verliefen. Das deutete auf eine Reaktion des Ethylens mit dem MAO in der Reinigungssäule hin, die Reaktionsprodukte erzeugte, welche während der Polymerisation als Katalysatorgift fungierten.

Im Allgemeinen reagierten die Metallocenkatalysatoren so empfindlich auf Unreinheiten, dass geringste Verunreinigungen die Polymerisation nur mit sehr schwacher Aktivität ablaufen ließen oder sogar ganz zum Erliegen bringen konnten. So inhibierte zu Beginn der Experimente ein Mikroleck in der Nut des Dichtungs-O-Rings des Reaktordeckels die Polymerisation vollständig. Dieses Leck war so klein, dass es mit Seifenlösung oder einem einfachen Lecksuchgerät (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) nicht entdeckt werden konnte. Erst nach Eintauchen des gesamten mit Wasserstoff (5 bar) gefüllten Reaktors in ein Wasserbad wurden kleinste, im Abstand von ca. 30 s erscheinende Bläschen sichtbar. Das Leck wurde durch Einsatz eines breiteren O-Rings beseitigt, für den eine entsprechend tiefere Nut präziser gestochen werden konnte.

5.4 Polymerisationsaktivität

Die *integrale Polymerisationsaktivität* wurde durch Normierung der ausgewogenen Polymermenge auf die eingesetzte Katalysatormenge und die Polymerisationsdauer erhalten. In dieser Arbeit wird die folgende, besonders in industriellen Forschungslaboratorien favorisierte Einheit verwendet:

$$A = \frac{g_{PE}}{g_{CAT} \cdot h} \tag{5.1}$$

Differentielle (momentane) Aktivitäten wurden aus den Daten des Monomerverbrauchs nach Korrektur über die ausgewogene Polymerausbeute berechnet. Bei Bedarf konnte über diese Daten auch die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt produzierte Polymermenge durch Integration der Aktivitäts-Zeit-Daten ermittelt werden. In der Regel wurde zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Polymerisationsexperimente die Werte der integralen Aktivität auf die erste Stunde bezogen.

Von allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden – wenn nicht explizit anders angegeben – mindestens zwei **Wiederholungen** durchgeführt, so dass mindestens drei Versuche bei identischen Bedingungen realisiert wurden. Der Übersicht halber stellen die gezeigten **Ergebnisse** - sowohl die Zahlenwerte in den Tabellen als auch Aktivitäts-Zeit-Verläufe - den **Mittelwert dieser Einzelexperimente** dar. Auf die Reproduzierbarkeit der Experimente wird in Kapitel 6.3.3 eingegangen.

5.5 Messung der Temperatur im Partikelbett

Für die Temperaturmessung wurde ein neuer, ansonsten baugleicher Reaktor konstruiert, der mit einem Anschluss für den Temperaturfühler versehen war. Die Einführung des Temperaturfühlers in den Reaktor konnte nur seitlich, unterhalb des Deckels erfolgen (vgl. Abb. 5-2, S. 61). Ein Thermoelement des Typs K (NiCr-Ni) wurde genutzt, das in eine **1,5 mm** dünne Edelstahlhülse eingebettet war. Thermoelemente haben gegenüber Widerstands-thermometern den Vorteil einer schnelleren Ansprechzeit und der wesentlich geringeren Baugröße. Letzteres war wegen der geringen Katalysatoreinsatzmengen nötig, um die thermische Eigenmasse des Fühlers möglichst klein zu halten und so die Temperatur möglichst exakt messen zu können. Dünnere Temperaturfühler erwiesen sich als zu instabil und neigten zum Bruch, insbesondere die noch dünneren Messspitzen (0,5) mm.

Ein stabiler Anschluss an den Reaktor des dünnen und daher empfindlichen Sensors wurde erst durch Verlöten seiner Hülse mit einer Verstärkungshülse und einem Gewindefitting ermöglicht. Die so realisierte **metallische Dichtung** gewährleistete auch weiterhin die Dichtigkeit des Reaktors für Polymerisation mit dem empfindlichen Metallocenkatalysator. Die Messspitze wurde möglichst nahe (ca. 1 mm Abstand) an dem Reaktorboden platziert. So konnte die Temperatur des Katalysator- bzw. Polymerbettes möglichst frühzeitig und exakt gemessen werden, da sich das PE-Bett im Laufe der Polymerisation anhob. Auf einen direkten

Kontakt mit dem Katalysatorbett zu Beginn der Messung wurde verzichtet, da sonst eher die Temperatur des Reaktorbodens (isoperibol bei 80 °C) und nicht die des Partikelbettes ermittelt worden wäre. Die Kalibrierung des Fühlers wurde bei unterschiedlichen Temperaturen in einem PE-Bett unter 5 bar Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Messgenauigkeit lag bei den während der Polymerisationsexperimente genutzten Temperaturen bei ± 2 °C.

Aufgrund der Fragilität des Temperaturfühlers musste nach wenigen Experimenten auf eine Verwendung des Topfs im Reaktor verzichtet werden, da der Temperaturfühler nicht ständig montiert und demontiert werden konnte, ohne zu zerbrechen. Daher wurden die meisten **Experimente mit integrierter Temperaturmessung ohne Topf** durchgeführt. Für die Experimente ohne Topf wurde der Reaktor vor der ersten Polymerisation gereinigt, um eventuell vorhandene freie Hydroxy-Gruppen auf der Aluminiumoberfläche des Reaktorbodens zu minimieren. Dazu wurde der Reaktor mit ca. 5 ml trockenem Toluol und einem gehäuften Teelöffel auf SiO_2 geträgertem MAO für drei Tage behandelt. Das MAO sollte sich vom Träger lösen und die Hydroxy-Gruppen des Al-Bodens alkylieren, um so eventuelle Deaktivierungsreaktionen mit dem Metallocen auszuschließen. Anschließend wurde der Topf zur Reinigung wieder mit trockenem Toluol ausgespült.

5.6 Videomikroskopie

Die Untersuchungen zur Aktivität und des Größenwachstums der einzelnen Katalysatorpartikel wurden mit Hilfe einer Videokamera[1] durchgeführt, welche an die Optik eines Auflichtmikroskops[2] angeschlossen war. Die Reaktionskammer wurde dabei von zwei Seiten durch eine Kaltlichtquelle[3] erhellt. Abbildung 5-4 zeigt das modifizierte Setup des Reaktors, wenn dieser für die Videomikroskopie verwendet wurde.

Um die einzelnen Katalysatorpartikel während der Polymerisation optimal beobachten zu können, wurden diese auf einem Tisch verteilt, der in dem Topf in der Reaktionskammer platziert wurde. Zudem wurden dadurch Störreflexionen des Reaktorbodens stark verringert, die eine Aufnahme der Partikel direkt auf dem Reaktorboden wegen zu geringem Kontrast

1 Auflösung 720*576 Pixel, *Pieper*

2 *Carl Zeiss Jena*

3 Helligkeit stufenlos regulierbar, max. 150 W, *Schölly Fiberoptics GmbH*

unmöglich machte. Als Unterlage für den Katalysator wurden verschiedene Materialien getestet, die einerseits einen hohen Kontrast mit den Katalysatorpartikeln erzeugen und andererseits die Verteilung des Katalysators und Trennung der zur Agglomeration neigenden Katalysatorpartikel in Einzelpartikel fördern sollten:

- Borosilikatglas
- schwarzer Kunststoff
- beschichtete Anti-Statik-Folie
- Magnetfolie (Datenträgerfolie aus Disketten)

Als bester Kompromiss für Optik, Katalysatorverteilung und Inertheit des Materials erwies sich eine Scheibe aus Borosilicatglas. Die anderen Materialien waren für die äußerst empfindlichen Metallocenkatalysatoren bei den Reaktionsbedingungen (s. Kap) nicht inert genug und verringerten die Polymerisation stark oder verhinderten sie sogar ganz.

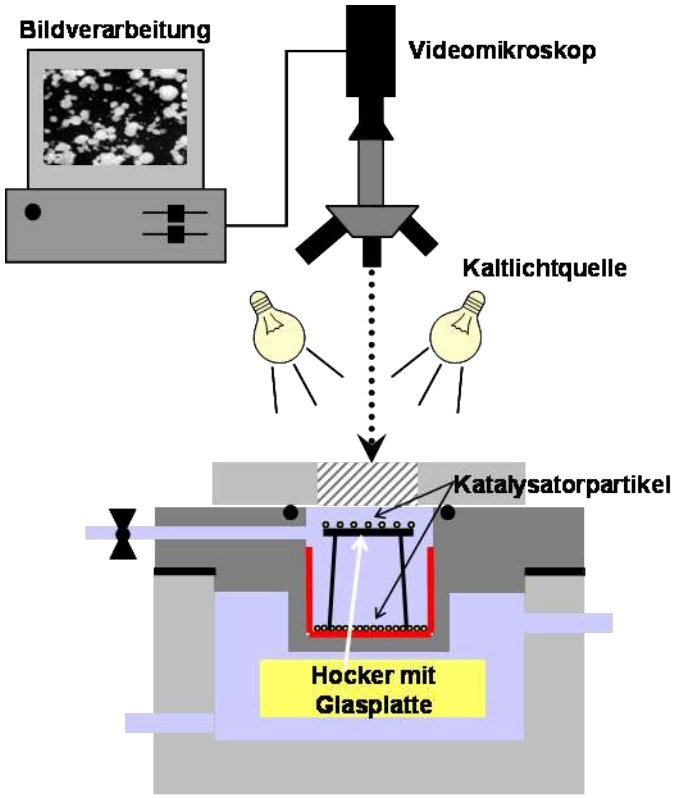


Abb. 5-4: *Skizze des Reaktors und Videomikroskops. Auf einer Glasplatte wurden die zu beobachtenden Katalysatorpartikel platziert.*

Polymerisationsbedingungen: Die Durchführung der Polymerisation selbst geschah prinzipiell in gleicher Weise wie für die rein kinetischen Experimente beschrieben. In Vorexperimenten wurden die für die Videomikroskopie optimalen Polymerisations-bedingungen eingegrenzt. Unter Berücksichtigung der optischen Verhältnisse wurden die

videomikroskopischen Experimente mit 7 - 10 mg Katalysatoreinsatz bei 80 °C und 2,3 bar C_2 durchgeführt. Bei höheren Drücken wuchsen die Polymerpartikel sehr schnell zusammen und traten aus dem Fokus der Kamera, so dass eine Bildauswertung unmöglich wurde.

Katalysatorpräparation: Hier zeigte sich ein weiterer Vorteil der Nutzung des Tischchens in der Reaktionskammer: Um möglichst gute Polymerisationsaktivitäten zu erlangen, musste mit einem Minimum von ca. 3,5 mg Katalysator gearbeitet werden (vgl. a. Kap. 6.3). Der Hauptteil des Katalysators wurde direkt auf dem Reaktorboden platziert und fungierte als Reinigungsmaterial für Spuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dagegen wurde der mit der Kamera beobachtete Anteil an Katalysator auf dem Tisch platziert. Hier musste man besondere Sorgfalt bei der Verteilung des Katalysators auf dem Glastischchen walten lassen, um möglichst gut verteilte Einzelpartikel zu erhalten. Denn für die Auswertung des Größenwachstums der Partikel ist eine möglichst große Anzahl einzelner Partikel zwingend erforderlich.

Auswahl des Bildausschnitts: Nach Anschluss des Reaktors an die Polymerisationsanlage wurde mit dem Mikroskop ein Ausschnitt ausgewählt, in dem möglichst viele voneinander getrennte Teilchen sichtbar waren. Dabei wurde berücksichtigt, dass sich die Partikel noch während der Polymerisation möglichst ohne Berührung ausdehnen können.

Polymerisationsstart: Bei Start der Polymerisation wurde die Monomerzugabe besonders vorsichtig durchgeführt, damit keine der auf dem Tisch liegenden Teilchen, die sich in unmittelbarer Nähe der Monomerzufuhröffnung in der Reaktorkammerwand befanden, weggeblasen wurden.

Videoaufnahmen: Während der einstündigen Polymerisationsversuche wurden in der Regel während der ersten 15 Minuten ein Bild pro Minute und im Folgenden alle 3-5 Minuten ein weiteres aufgenommen. Bei Bedarf wurde zwischendurch das Mikroskop refokussiert und die Ausleuchtung der Reaktorkammer den sich während des Wachstums der Polymerpartikel im beobachteten Bereich verändernden optischen Verhältnissen angepasst, um möglichst gleich bleibende Schärfe und Kontrast in den Aufnahmen zu gewährleisten.

5.6.1 Auswertung der Videobilder

Um den **Anteil polymerisationsaktiver Katalysatorpartikel** festzustellen, wurden die Videoaufnahmen in einem *Bildbetrachtungsprogramm*[1] in schneller Abfolge als Film angezeigt. Darin konnten die aktiven Partikel von denen über die gesamte

1 ACDSee 4.0, ACD Systems, Ltd.

Polymerisationsdauer inaktiven Partikel leicht unterschieden werden. Aktive und inaktive Partikel wurden als solche markiert und nach Auszählung aller Partikel wurde das Verhältnis vom Anteil aktiver Partikel zur Gesamtzahl bestimmt.

Dabei wurden zwei Definitionen vorgenommen:

1. In den Bildern sichtbare Kleinstpartikel wurden nicht als Katalysatorpartikel gewertet und flossen nicht mit in die Gesamtzahl der Partikel ein.
2. Partikel, die ein zwar mit geübtem Auge sichtbares doch nur sehr geringes Wachstum besaßen (< 10 %), wurden als inaktive Partikel gewertet.

Zur Auswertung der während der Polymerisation erhaltenen Bilder wurde eine kommerzielle *Bildanalysesoftware*[1] genutzt. Um *quantitativ verlässliche Aussagen* über das **Größenwachstum einzelner Partikel** während der Polymerisation machen zu können, müssen diese über die gesamte Polymerisation gut erkennbar und optisch von Nachbarpartikeln getrennt sein. Vor allem die Agglomeration der ursprünglichen Katalysatorpartikel und das Zusammenwachsen der Partikel verhinderte eine exakte, *automatische* Erkennung aller Partikel und deren Trennung in Einzelpartikel durch die Bildanalyse-Software. Deshalb wurde die Auswertung Bild für Bild per Hand durchgeführt, da das menschliche Auge zu wesentlich komplexeren Differenzierungen in der Bildbewertung fähig ist, als eine automatisierte Software. Dadurch wurde die Anzahl der auswertbaren Partikel eines Versuchs auf *10 bis 20* reduziert. Trotzdem stellt die Software in der weiteren Vermessung der Partikel und der Datenerfassung ein sehr gutes Hilfsmittel dar, wie im Folgenden deutlich wird.

In der Bildanalyse von Aufnahmen *ungleichmäßiger, aber annähend runder Partikel* ist es eine gängige Methode bei der Ermittlung ihrer Größen, diese als kreisförmig zu idealisieren. So wird ein Durchmesser des Partikels ermittelt, auf dem weitere Berechnungen, z. B. des Volumens, basieren. Dazu stellen gängige kommerzielle Bildanalyseprogramme verschiedene Methoden zur Verfügung. Eine davon besteht in der wiederholten Messung des Durchmesser eines Partikels aus verschiedenen Winkeln und der Bildung des Mittelwerts.

Eine weitere Methode besteht in der **direkten Messung der sichtbaren Fläche des Partikels**, wie in Abb. 5-5 dargestellt. Aus dieser kann dann ein **äquivalenter Kreisdurchmesser** (ECD, äquivalent circle diameter) berechnet werden. Dies geschieht letztendlich über die Zählung der Pixel in den digitalen Aufnahmen, die nötig sind, um das Partikel darzustellen. Bei bekannter Größe der quadratischen Pixel ist damit die exakte Fläche ermittelbar. Um eine Messung der Partikel vorzunehmen müssen die Aufnahmen also zuvor

1 *AnalySIS 3.0, Soft Imaging System*, Münster

kalibriert werden. Die Kalibrierung wird im Anhang (Kapitel 11.1) beschrieben. Diese Methode über den ECD ist besonders für annähernd ideal runde Partikel sinnvoll, wie es im Falle der untersuchten Katalysatoren gegeben ist. Zudem werden hier alle Informationen, die im dargestellten Partikel vorhanden sind, ausgenutzt und eine Annäherung der gemessenen Fläche an das reale Partikel erscheint am besten realisiert.

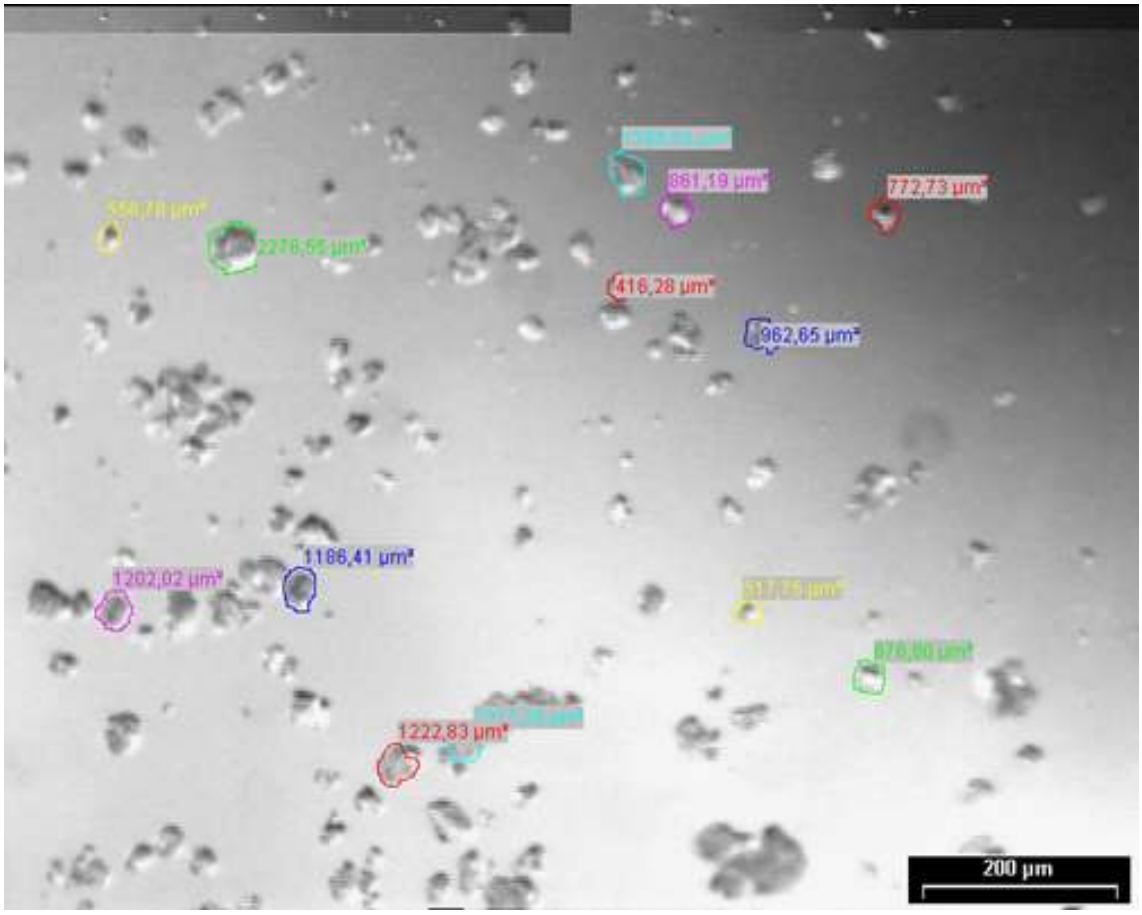


Abb. 5-5: *Ermittlung der Flächen der dargestellten Partikel mit der kommerziellen Bildanalyse-software zur Berechnung des äquivalenten Kreisdurchmessers (ECD).*

Zur Ermittlung des **Größenwachstums individueller Partikel** wurden Partikel verschiedener Größenklassen ausgesucht, die über die gesamte Bildserie von anderen Partikeln sichtbar getrennt und daher gut ausmessbar waren. Mit dem Bildanalyseprogramm wurden die dargestellten Flächen der Partikel in den Videobildern ermittelt. Aus diesen Flächenwerten F_{Bild} wurde über den ***äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD)***

$$ECD = 2\sqrt{\frac{F_{Bild}}{\pi}} \tag{5.2}$$

das ***äquivalente Kugelvolumen (ESV)*** abgeleitet:

$$ESV = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{ECD}{2}\right)^3 \tag{5.3}$$

Damit konnte das Größenwachstum individueller Partikel ermittelt werden. Die Vergleichbarkeit einzelner Partikel verschiedener Größen ist jedoch nur gewährleistet, wenn die individuellen aktuellen Kugelvolumina ESV auf das jeweilige Ausgangsvolumen ESV_0 bezogen werden, was den ***relativen Volumenwachstumsfaktor (VGF)*** ergibt:

$$VGF = \frac{ESV}{ESV_0} \tag{5.4}$$

Die auf das ursprüngliche Partikelvolumen ESV_0 bezogene Ableitung des *ESV* nach der Zeit ergibt schließlich die **relative Volumenwachstumsgeschwindigkeit (VGR)** eines jeden Partikels:

$$VGR = \frac{d(ESV)/dt}{ESV_0} \tag{5.5}$$

5.7 Untersuchungen der Polymerpartikel

Neben den online durchgeführten videomikroskopischen Experimenten wurden auch die erhaltenen Polymerproben von **CAT1** offline untersucht. Für einen Einblick in die Polymermorphologie, das Ausmaß und die Natur der Fragmentierung, sowie die Polymereigenschaften wurden an den so erhaltenen Polymerpartikeln folgende Untersuchungsmethoden angewendet:

- **Rasterelektronenmikroskopie** (Kap. 6.2.1)
- zerstörungsfreie **Computertomografie** (Kap. 6.2.2)
- Untersuchung der **Schmelze von Polymerpartikeln** unter dem Durchlicht-Videomikroskop (Kap. 6.2.3)
- **Thermische Analyse** der Polymerpartikel (Kap. 5.7.3)

Um einen zeitlichen Einfluss des Polymerisationsfortschritts insbesondere auf die Fragmentierung zu untersuchen, wurden zunächst Polymerisationsexperimente bei 80 °C und 2,3 bzw. 4.3 bar C_2 durchgeführt, die nach steigenden Polymerisationszeiten abgebrochen wurden. In Abb. 5-6 und Tab. 5-2 erhält man einen Überblick über diese Experimente und einen ersten Eindruck über die Eigenschaften der gebildeten Polymerpartikel.

Setzt man einen Eintritt der Fragmentierung zu dem Zeitpunkt voraus, an dem die Poren vollständig mit Polymer gefüllt sind (PE-Volumen/Porenvolumen $\geq$1), dann sollte laut den Ergebnissen der Berechnungen (Tab. 5-2) eine Fragmentierung spätestens nach fünf Minuten Polymerisationsdauer eingesetzt haben.

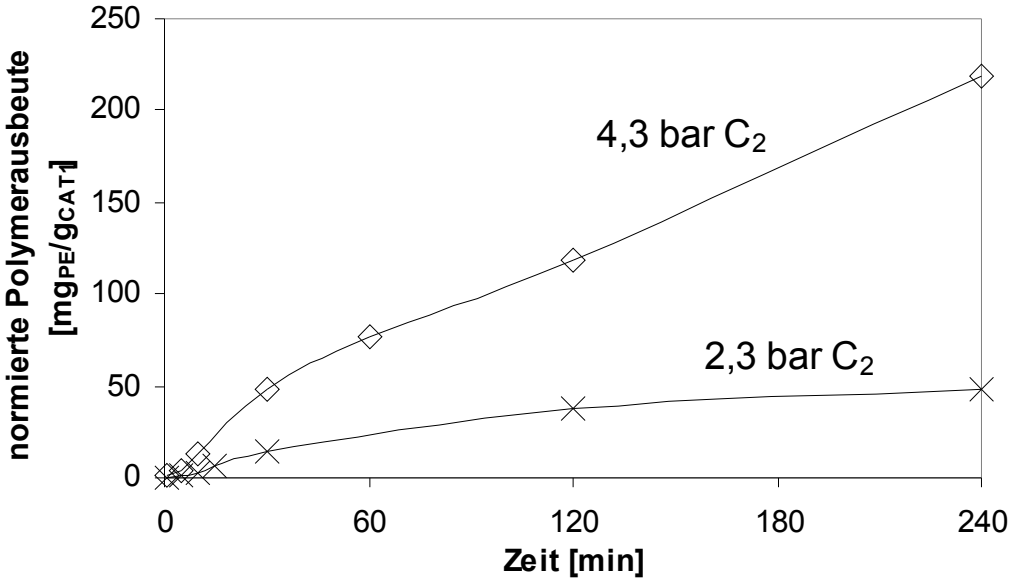


Abb. 5-6: *Erhöhung der auf die Katalysatoreinsatzmenge normierten Polymerausbeute mit der Polymerisationsdauer bei 80 °C.*

Tab. 5-2: *Übersicht über die bei zwei verschiedenen Drücken durchgeführten Polymerisationen mit steigender Polymerisationszeit bei 80 °C.*

Druck	***Zeit***	***CAT1-Einsatzmenge***	***PE-Ausbeute***	***Normierte PE-Ausbeute***	***Massenanteil CAT1***	***PE-Volumen* / Porenvolumen*****
[bar C_2]	[min]	[mg]	[mg]	[mg_{PE}/mg_{CAT}]	[mg/mg]	-
	1	5,13	2,38	0,5	68,3%	0,45
	5	5,39	9,98	1,9	35,1%	1,79
	10	5,06	16,30	3,2	23,7%	3,12
2,3	15	5,41	31,99	5,9	14,5%	5,73
	30	5,04	70,56	14	6,7%	13,57
	120	4,02	149,53	37,2	2,6%	36,06
	240	3,51	166,97	47,6	2,1%	46,11
	1	5,06	4,48	0,9	53,0%	0,86
	5	5,11	21,21	4,2	19,4%	4,02
	10	5,05	62,88	12,5	7,4%	12,07
4,3	30	5,04	242,96	48,2	2,0%	46,73
	60	5,40	415,60	77	1,3%	74,61
	120	4,95	585,05	118,2	0,7%	114,57
	240	5,10	1114,15	218,5	0,8%	211,77

* Unter Annahme einer PE-Dichte von 950 kg/m³ berechnet.
** freies Porenvolumens des beladenen CAT1 (Berechnung im Anhang, Kap. 11.6).

5.7.1 Computertomografie

Als Alternative zu aufwendigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Mikrotomschnitten von Polymerpartikeln bietet sich die Computertomografie als elegante und vor allem *zerstörungsfreie* Methode an. In Kooperation mit der *BAM*[1], die eine eigene Beamline mit Messaufbauten am Speicherring *BESSY II*[2] unterhält (s. Abb. 5-7), konnten einige ausgewählte Polymerproben untersucht werden. Hierfür wurden Proben der Polymerisationsexperimente gewählt, die nach 5, 30 bzw. 60 min Polymerisation bei 4,3 bar C_2 und 80 °C erhalten worden waren (vgl. Tab. 5-2).

Mit Hilfe dieser Technik ließen sich Schnittbilder („Tomogramme“) dieser Polymerpartikel mit Hilfe der monochromatischen Röntgenstrahlung bei 10 kEV nahezu artefaktfrei mit einer Auflösung von **3,6 µm Voxelgröße** darstellen. So konnten Partikel untersucht werden, ohne dass diese durch aufwendige Präparationsmethoden möglicherweise in ihrer ursprünglichen Struktur verändert wurden. Die Polymerpartikel wurden lediglich mittels doppelseitigem Klebeband auf dem Objektträger fixiert und konnten dann von den Röntgenstrahlen erfasst werden. Der Röntgenstrahl wird dabei auf einer Ebene der Partikel fokussiert und tastet diese ab, um ein Schnittbild des Partikels zu erhalten. Darauf wird der Vorgang in der angrenzenden Ebene wiederholt, bis eine Serie von Schnittbildern erhalten wurde, die die gesamten Partikel umfassen.



Abb. 5-7: *Beamline der BAM am Speicherring BESSY II in Berlin mit Experimentier- und Messaufbauten für die zerstörungsfreie Prüfung an Werkstoffen und Bauteilen.*

5.7.2 Videomikroskopie in Polymerschmelzen

Polymerproben, die nach verschiedenen Polymerisationszeiten erzeugt wurden (vgl. Kap. 5.7, S. 73), sollten hinsichtlich der Überreste des Katalysatormaterials untersucht werden. Dabei lag es nahe, die Videomikroskopie auch für diese Untersuchungen einzusetzen. Hierfür wurde

1 BAM = *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*, Berlin, Dr. J. Goebbels

2 BESSY = *Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b.*.

die Videokamera auf ein Durchlichtmikroskop[1] montiert, dass mit einem beheizbaren Objektträgertisch ausgestattet war. Auf diesem wurden die entsprechenden Polymerpartikel zwischen zwei Objektträgerplättchen platziert und anschließend bei Temperaturen über 135 °C geschmolzen.

Auf diese Weise wurden die Katalysatorfragmente in der durchsichtigen PE-Schmelze sichtbar gemacht. Dadurch war ein direkter Zugang zu den Fragmenten möglich und es konnten so Rückschlüsse auf den während der Polymerisation stattfindenden Fragmentierungsprozess gemacht werden. Die sichtbaren Fragmente wurden auf dieselbe Weise mit dem Bildanalyseprogramm ausgewertet wie die Bilder der Videomikroskopie (s. Abb. 5-5). Nach Ermittlung der Fragmentgrößen wurde die Entwicklung ihrer Verteilung gegen die Polymerisationszeit aufgetragen.

5.7.3 Thermische Analyse von PE-Partikeln (DSC)

Das Ziel der DSC-Untersuchungen war die Fragmentierung der Katalysatorpartikel indirekt über die Kinetik der Kristallisation der Polymerschmelze nachzuweisen. Ausgangspunkt der Überlegungen war dabei, dass sich die in der Polymerschmelze befindlichen Katalysatorfragmente wie Kristallisationskeime verhalten. Mit zunehmender Anzahl von Katalysatorfragmenten in den Polymerschmelzen müsste man eine spürbare Beschleunigung der Kristallisation bemerken.

Die Geschwindigkeit der Polymer-Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur hängt von zwei bestimmenden Faktoren ab [85]:

1. der Geschwindigkeit der Keimbildung
2. der Geschwindigkeit des Transports der Materie

Den ersten Punkt, die Geschwindigkeit der Keimbildung, können wir hier außer Betracht lassen, da im vorliegenden Fall vorwiegend der fragmentierte Katalysator als Keimquelle fungiert. Natürlich muss damit gerechnet werden, dass auch spontane Keimbildung bei der Kristallisation erfolgt. Diese findet in einem metastabilen Temperaturbereich statt und benötigt eine höhere Aktivierungsenergie als das Wachstum der Kristallite. Da die Keimbildung auch auf vorherige thermische Behandlungen der Proben basiert, also auf vorherige Kristallisationen, wurde die Schmelze einige Zeit in ihrem geschmolzenem Zustand gehalten, um die Probe vollständig aufzuschmelzen. Anschließend wurde die Temperatur in

1 SM Lux, *LEITZ*

der Probenkammer sehr schnell auf die Kristallisationstemperatur reduziert, um spontane Keimbildung so gering wie möglich zu halten.

Die Partikel für die thermische Analyse entstammten denselben Polymerproben, die nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten erhalten worden waren und schon für die videomikroskopischen Untersuchungen in Polymerschmelzen genutzt wurden (vgl. Abb. 5-6 und Tab. 5-2). In einem kommerziellen DSC-Gerät[1] wurde die **isotherme Kristallisation** der PE-Schmelze bei Temperaturen zwischen 115 und 120 °C untersucht. Dazu wurden die PE-Proben für die DSC in kleine Stahltiegel eingewogen (ca. 1,8 – 2 mg) und anschließend luftdicht verschlossen. Der so präparierte Tiegel wurde in die DSC gegeben und zusammen mit einem als Referenz dienenden leeren Stahltiegel im DSC-Experiment genutzt. In diesen wurden die Temperaturdifferenzen durch auftretende thermische Ereignisse durch zwei unabhängige Kompensationsheizungen ausgeglichen. Diese beiden Heizplatten sind jeweils unter der Probe und der Referenzprobe angebracht. Man hatte nun direkten Zugang zur verbrauchten oder freigesetzten Wärmemenge $\dot{Q}$. Die Temperaturdifferenz und damit die verbundene Heizleistung wurde direkt registriert und automatisch aufgezeichnet. Aus den Daten konnte mit Hilfe der Auswertesoftware[2] direkt der Wärmeumsatz (Kristallisationsfortschritt) berechnen werden, der für unsere Betrachtungen von Bedeutung ist. Ein exemplarischer Wärmefluss, sowie die daraus berechnete Kristallisationsfortschritt ist in Abb. 5-8 dargestellt.

Bevor die Messungen mit der DSC vorgenommen werden konnten, wurde einmalig eine Eichung mit Indium vorgenommen. Indium hat einen sehr engen Schmelz- und Siedepunkt, wodurch die Kalibrierung sehr genau ist. Anschließend wurden alle Proben jeweils einem Temperaturprogramm unterzogen, um die **optimale Kristallisationstemperatur** der jeweiligen PE-Probe zu bestimmen. Diese Temperatur sollte dann im anschließenden Kristallisationsexperiment konstant gehalten werden. Dazu wurde jeweils drei mal bei 30 °C beginnend auf 150 °C mit einer Rate von 10K/min aufgeheizt, dort für 15 Minuten isotherm gehalten und wieder mit der gleichen Heizrate auf 30°C abgekühlt. Nach Identifikation des geeigneten Kristallisationspunkts wurde folgendes Temperaturprogramm durchgeführt:

- Heizen auf 150 °C
- isothermes Verweilen für 15 Minuten bei 150 °C
- Abkühlen auf 30 °C
- Heizen auf 150 °C

1 Differential Scanning Calorimeter, *PERKIN ELMER „DSC 6“*

2 Pyris Data-Analysis, *PERKIN ELMER*

- isothermes Verweilen für 15 Minuten bei 150°C
- **schnelles** Abkühlen bis auf den gewünschten **Kristallisationspunkt**
- **isothermes Verweilen für 150 Minuten**
- Abkühlen auf 30°C

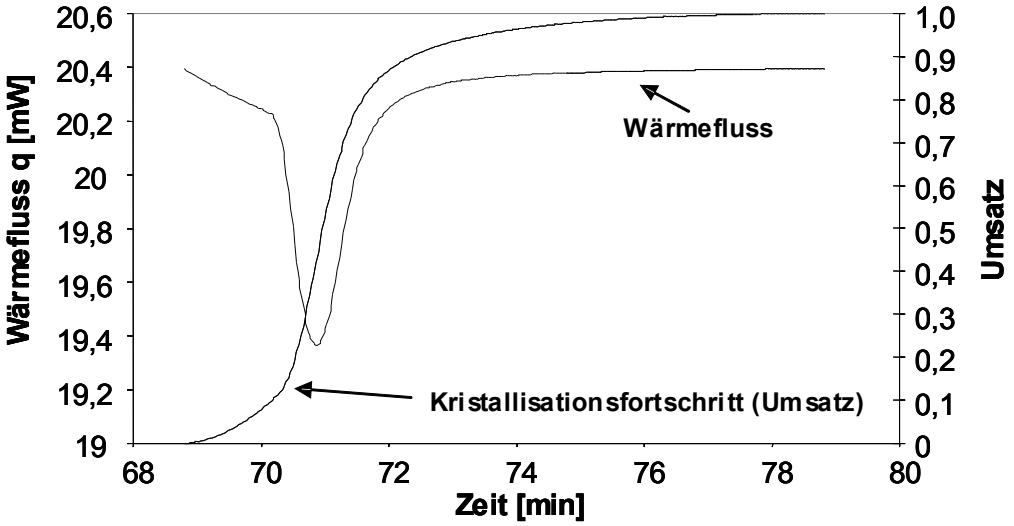


Abb. 5-8: *Wärmefluss und Umsatz der Kristallisation von Polyethylen bei 119 °C.*

Um die Kristallisationsgeschwindigkeit quantitativ zu erfassen, wurden die Kristallisationen anhand einer von Avrami [85] entwickelten kinetischen Gleichung (Gl. 5.6) ausgewertet. Diese bezieht sich auf eine **isotherme Kristallisation** und liefert ein Maß für die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit v_K:

$$v_K = \frac{w_L}{w_0} = \exp(-k_K \cdot t^n) \tag{5.6}$$

mit

k_K	Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation
w_L	Massenanteil der Schmelze zum Zeitpunkt t
w_0	Massenanteil der Schmelze zum Zeitpunkt Null (Polymermasse)
n	Avrami-Exponent

Hierbei werden die Geschwindigkeit des Kristallwachstums bei jeder Temperatur als linear angenommen und nur die Dichte der Schmelze ρ_L und die Dichte der kristallinen Phase ρ_C als unterschiedlich angesehen. Das Wachstum der Kristalle kann in einer (faserartig), zwei (scheibenförmig) oder drei Dimensionen (sphärisch) ablaufen. Die Anzahl der Dimension des Wachstums entscheidet über die Höhe eines Parameters in der Avrami-Gleichung, dem ganz-

zahligen Avrami-Exponenten, der damit Werte von 1, 2 oder 3 annehmen kann (vgl. Tab. 5-3) [85].

Tab. 5-3: Avrami-Exponenten der Wachstumsarten [85]

Wachstumsart	***n***
faserartig (Stäbchen)	1
scheibenförmig (Plätchen)	2
kugelförmig (Sphärolithe)	3

In unserem Fall wird beim Polyethylen von einem kugelförmigen Wachstum (Sphärolithe) ausgegangen (n = 3). Dies wird dadurch unterstützt, dass in unserem Falle die Kristallisation von dreidimensionalen Fragmenten von erheblicher Größe ausgeht. Rechnungen mit Werten für den Avrami-Exponenten < 3 haben qualitativ identische Ergebnisse geliefert. Die Wahl des Exponenten spielt für die *Entwicklungen der Kristallisationsgeschwindigkeiten* mit der Polymerisationszeit also keine Rolle.

Aus den Wärmeumsatz-Zeit-Kurven ist das Verhältnis w_L/w_0 direkt aus dem Kristallisationsfortschritt X_K (dem Wärmeumsatz) zugänglich:

$$\frac{w_L}{w_0} = 1 - X_K \tag{5.7}$$

Damit kann durch Linearisierung der Avrami-Gleichung (Gl. 5.6, mit n = 3) die Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation k_K aus der Regressionsgeraden der entsprechenden Auftragung von $\ln(\omega_L/\omega_0)$ gegen t^3 erhalten werden:

$$\ln\left(\frac{w_L}{w_0}\right) = -k_K \cdot t^3 \tag{5.8}$$

Die Proben konnten nicht alle mit der exakt gleichen Masse in die Tiegelchen eingewogen werden. Das hat Einfluss auf die absolute Masse an Katalysatorfragmenten und die Geschwindigkeit der Kristallisation im Tiegel. Um diesen Effekt zu eliminieren, wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit dem Massenanteil an Katalysator w_{CAT} in der Polymerprobe normiert:

$$k_K' = \frac{k_K}{w_{CAT}} \qquad \text{mit} \quad w_{CAT} = \frac{m_{CAT}}{m_{CAT} + Y_{PE}} \tag{5.9}$$

6 Ergebnisse

6.1 Videomikroskopie

Aufgrund der Fülle von Aufnahmen sollen hier hier beispielhaft für die videomikroskopischen Ergebnisse drei Bilder eines repräsentativen Experiments gezeigt werden. Die Polymerisation wurde dabei wie in Kap. 4.3 beschrieben bei 80 °C und 2,3 bar C_2 durchgeführt. Abb. 6-1 zeigt drei Aufnahmen, die bei **Polymerisationsstart** (vor der Monomerzugabe), **nach 15 min** und **nach 30 min Polymerisation** erhalten worden waren.

Es ist ein **unterschiedliches Wachstumsverhalten der Partikel** festzustellen. Schon mit bloßem Auge war sichtbar, dass **nicht alle Partikel aktiv** waren. In den Aufnahmen in Abb. 6-1 wurden aktive (↑) und inaktive (↓) Partikel exemplarisch markiert. Andererseits wuchsen **nicht alle aktiven Partikel mit derselben Geschwindigkeit**. Diese Phänomene wurden mittels der Bildanalyse quantitativ ausgewertet und werden in den folgenden Kapiteln erläutert. Als weiterer Befund erwies sich die **Replikation** der ursprünglichen Form der Katalysatorpartikel in den wachsenden Polymerpartikeln. Die aus asphärischen Katalysatorpartikeln entstandenen Polymerpartikel behielten während ihres Wachstums diese Form bei.

Im Laufe der videomikroskopischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Katalysatoren sich in ihrem **Agglomerationsverhalten** unterscheiden. Generell war eine starke Tendenz zur Agglomeration vorhanden und die Teilchen mussten durch vorsichtiges Schütteln auf der Glasoberfläche des Tischs verteilt werden. Dabei sind mit zunehmendem Schüttelaufwand ein Teil der ursprünglich aufgetragenen Partikel vom Rand des Tisches in den unteren Bereich des Reaktorraumes gefallen. Aus dem für eine bestmögliche Verteilung benötigtem Aufwand wurde eine Reihe zur Agglomerationsneigung abgeleitet:

CAT2 > CAT1 > CAT3

Bei allen drei Katalysatoren wurden immer wieder **sehr kleine Partikel** beobachtet, die gar nicht oder nur sehr gering aktiv waren. Abbildung 6-2 zeigt das Startbild (das erste Bild vor Polymerisationsbeginn) eines Versuchs mit CAT2 in dem diese Eigenschaft besonders deutlich zu erkennen ist. Die Kleinstpartikel in der Umgebung der Partikelcluster (oben rechts im Bild) erwiesen sich allesamt als polymerisationsinaktiv, während die größeren Partikel aktiv waren.

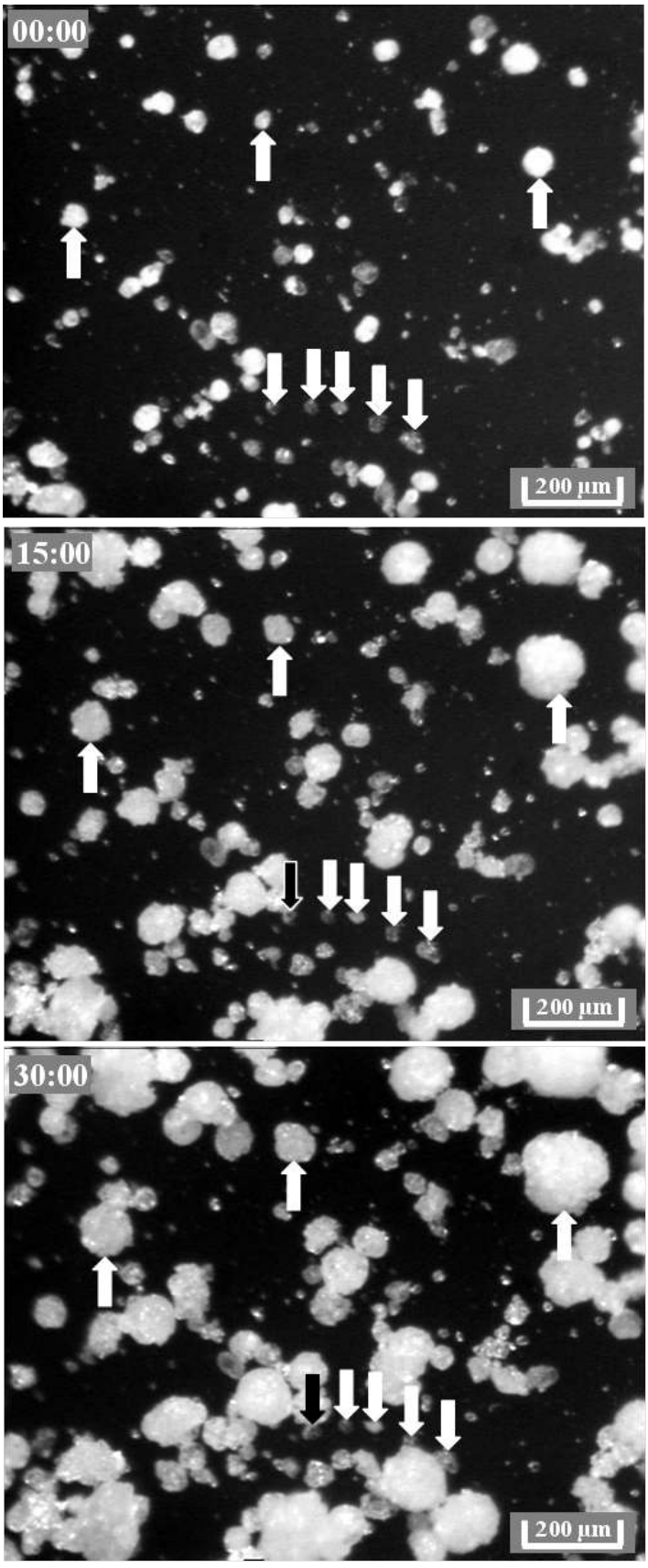


Abb. 6-1: *Aufnahmen von Katalysatorpartikeln eines Experiments bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten/Minuten (aktive (↑) und inaktive (↓) Partikel).*

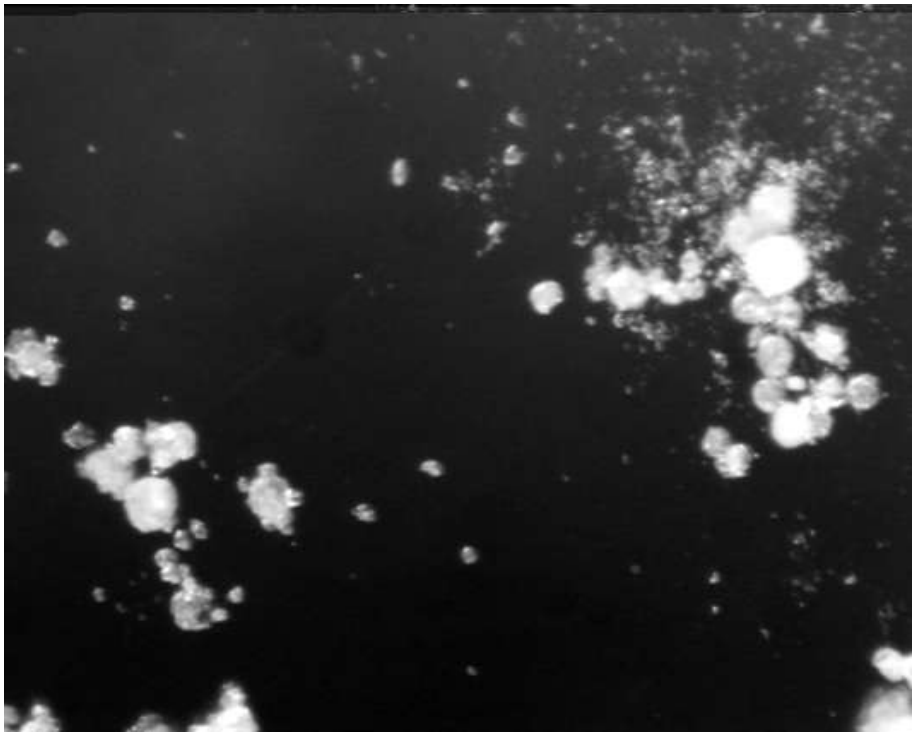


Abb. 6-2: *Eine besonders starke Anhäufung von inaktiven Kleinstpartikeln im Bild oben rechts.*

Die Bildung dieser Kleinstpartikel konnte während eines Vorversuches mit an Luft deaktiviertem Katalysator CAT1 auf einer Magnetfolie als Untergrundmaterial direkt beobachtet werden. Auf diesem Material erwiesen sich die Katalysatorpartikel als sehr beweglich, da diese wahrscheinlich durch die magnetisierte Folie elektrisch entladen wurden. Schon durch leichtes Klopfen am Reaktor bewegten sich diese Partikel auf der Folie und verloren auf ihrem Weg einen feinen „Staub“, wie es in der Bildserie in Abb. 6-3 deutlich wird. Bei diesem Staub handelt es sich wahrscheinlich um Reaktionsprodukte der auf der äußeren Oberfläche befindlichen Katalysatorbestandteile mit Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff.

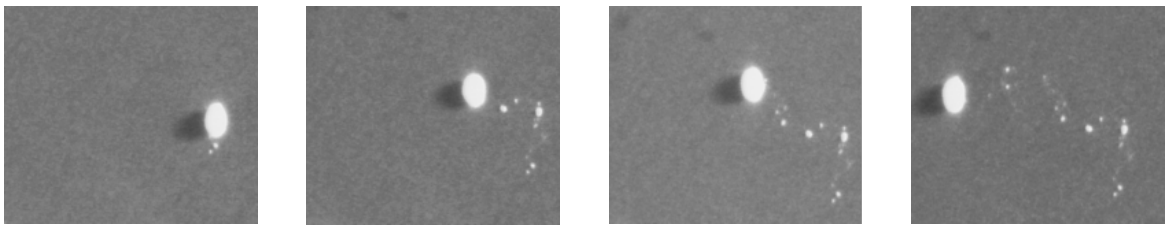


Abb. 6-3: *Deutlich sichtbarer Abrieb von der Oberfläche von CAT1 bei Bewegung der Partikel durch Schütteln.*

6.1.1 Anteil polymerisationsaktiver Katalysatorpartikel

Nach Auszählung der sichtbaren Partikel ergab sich, ein Anteil aktiver Partikel zwischen 68 und 83 %. Demnach trägt also ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Katalysators nicht zur Polymerisation bei. Detailliert sind die Ergebnisse in Tabelle 6-1 dargestellt. Die o. g. *Kleinstpartikel* wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt und flossen *nicht in die Gesamtzahl aller Partikel* mit ein (vgl. Kap. Und 5.6.1).

Für die Ermittlung des Anteils polymerisationsaktiver Katalysatorpartikel wurden **12 Polymerisationsexperimente mit über 2300 Partikeln** ausgewertet. Mit dieser hohen Partikelanzahl ist die **statistische Basis** gegeben, dass die Resultate repräsentativ für die untersuchten Katalysatoren sind, trotz der immer noch relativ wenigen beobachteten im Vergleich zu den insgesamt in der Reaktorkammer anwesenden Partikel. Die **Reproduzierbarkeit** mit ca. 9 % Standardabweichung vom Mittelwert über alle Partikel ist im Hinblick auf die Tatsache, dass man immer nur einen kleinen Ausschnitt aus der gesamten auf dem Tischchen verteilten Katalysatormasse beobachten konnte, vollkommen zufriedenstellend. Leider ist es mit dieser Anlage aus technischen Gründen nicht möglich, gleichzeitig oder in kurzer Abfolge mehrere Stellen auf dem Tischchen zu beobachten.

Tab. 6-1: *Anteile polymerisationsaktiver Katalysatorpartikel*

	Partikelanzahl			***Mittelwert***
	gesamt	***aktiv***	***aktiv [%]***	
CAT1	171	118	69%	68%
	240	169	70%	
	261	183	70%	
	185	117	63%	
	286	198	69%	
CAT2	127	102	80%	77%
	81	57	70%	
	150	113	75%	
	94	70	74%	
	219	181	83%	
CAT3	274	221	81%	83%
	274	231	84%	

6.1.2 Einzelpartikelkinetik

Beispielhaft für die Auswertungen der Wachstumskinetik einzelner Partikel für die untersuchten Polymerisationen sollen hier die Ergebnisse eines Experiments von CAT1 (Versuchsnummer „Vid2“) gezeigt werden, aus dem auch die schon zuvor abgebildeten Bilder in Abb. 6-1 stammen. Im Anhang (Kap. 11.2) sind die Ergebnisse für weitere Experimente mit allen drei Katalysatoren ausführlich mit jeweils allen vermessenen Partikeln dargestellt. Auch diese Experimente zeigen ähnliche Ergebnisse wie das im Folgenden näher vorgestellte.

In der Bildserie des Experiments waren 185 Partikel sichtbar. Davon wurden 13 in ihrem Wachstumsverhalten untersucht, weil diese während der gesamten Bildserie optisch gut getrennt von ihren Nachbarpartikeln waren. Ausgewertet wurden die Aufnahmen bei 0, 3, 6, 9, 12, 15, 30, 45 und 60 Minuten Reaktionszeit. Der Übersicht halber wurden von den 13 vermessenen Partikeln fünf exemplarisch ausgewählt, die das allgemeine Wachstumsverhalten der Partikel widerspiegeln.

In Abb. 6-4 und 6-5 sind die grafischen Auftragungen des Volumenwachtumsfaktors *VGF* und der Volumenwachstumsgeschwindigkeit *VGR* gegen die Reaktionszeit dargestellt. Der Durchmesser der Partikel wuchs bis zum Polymerisationsende um das 2,7- bis 3,8-Fache, wodurch das Volumen um das **20- bis 54-Fache** des Ausgangswertes anstieg. Bei der Beobachtung der polymerisierenden Katalysator-/Polymerpartikel wurde ein **unterschiedliches Wachstum** der Partikel festgestellt. Das heißt, dass nicht alle aktiven Partikel mit derselben Geschwindigkeit wuchsen, was besonders in Abb. 6-5 deutlich wird.

Das **Wachstumsverhalten** der untersuchten Einzelpartikel kann grob in **3 Klassen** eingeteilt werden:

1. Partikel mit einer hohen Anfangsbeschleunigung (z.B. Partikel „62 µm“).
2. Katalysatorpartikel mit einer anfänglichen Inhibitionsperiode und einer späteren Beschleunigung (z.B. Partikel „56 µm“).
3. Partikel, die während der gesamten Polymerisationsdauer auf einem geringen bis mittleren Wachstumsniveau verbleiben (z.B. Partikel „34 µm“).

Einige der aktiveren Partikel zeichnen sich durch eine **glockenförmige Charakteristik ihrer Wachstumsgeschwindigkeit** aus, mit **Beschleunigungs- und Abklingphase**, ähnlich der durch die Druckrampentechnik ermittelten Globalkinetik aller Partikel (vgl. Kap. 6.3). Es ist **keine klare Abhängigkeit der Wachstumskinetik von der Größe der ursprünglichen Katalysatorpartikel** erkennbar, d. h. die kleinen Partikel sind nicht aktiver als die großen oder umgekehrt.

Bei einigen Partikeln wurde ein oszillatorisches Geschwindigkeitsverhalten durch Rollen der Partikel und die dadurch einhergehende Änderung der dargestellten Querschnittsfläche der nicht ideal sphärischen Partikel vorgetäuscht. Diese Effekte sind vor allem bei niedrigen Aktivitäten oder im Falle von hohen Aktivitäten besonders bei niedrigen Polymerisationszeiten sichtbar, wo kleine Zeitunterschiede von 3 Minuten zwischen den Aufnahmen vorliegen (z. B. CAT2, Abb. 11-7 im Anhang, Kap. 11.2).

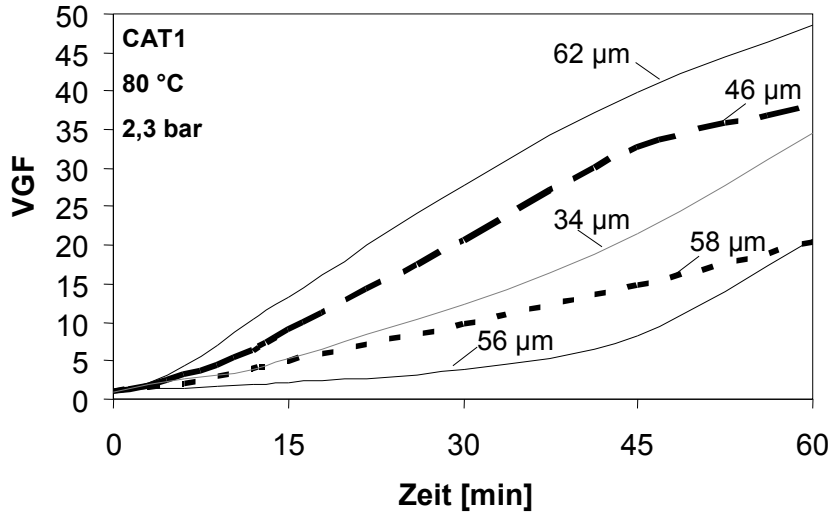


Abb. 6-4: *Relative Volumenwachstumsfaktoren ausgesuchter Partikel. Die Zahlen an den Kurven beziehen sich auf den anfänglichen Durchmesser des Katalysatorpartikels. (Vgl. auch Kap. 11.2 im Anhang, wo alle 13 Partikel dargestellt sind). Polymerisationsbedingungen: 2,3 bar C_2, 80 °C.*

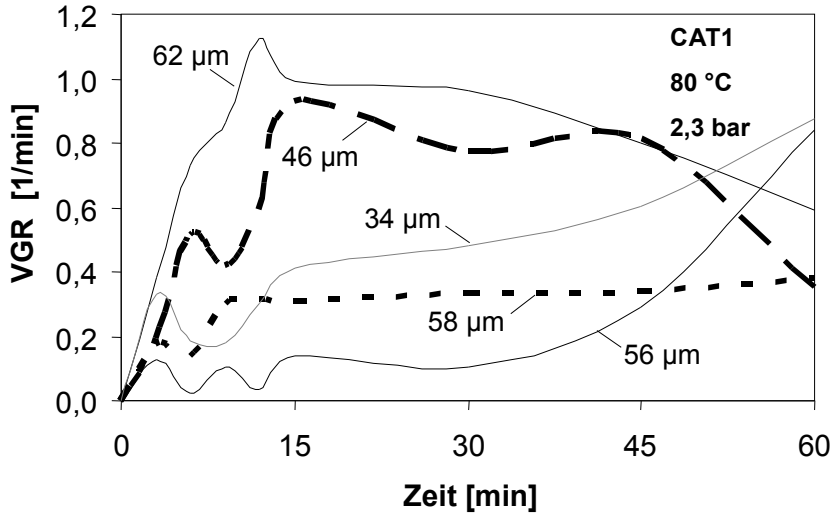


Abb. 6-5: *Relative Volumenwachstumsgeschwindigkeit derselben Partikel aus Abb. 6-4 (Polymerisationsbedingungen: 2,3 bar C_2, 80 °C).*

6.2 Polymerpartikel Untersuchungen

6.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Um einen Eindruck über die Struktur und Morphologie der gebildeten Polymerpartikel zu erhalten, wurde von Partikeln rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen[1] nach 60 minütiger Polymerisation erzeugt. In Abb. 6-6 ist deutlich die Polymermorphologie eines für diese Reaktionsbedingungen typischen Polymerpartikels von ca. 300 µm Durchmesser sichtbar. Das resultierende Partikel erweist sich als ein Agglomerat von individuellen Subpartikeln, die durch Polymer-Fäden zusammengehalten werden und eine ausgeprägte Porenstruktur bilden. Im Gegensatz zu dem großen Partikel weist das in Abb. 6-7 gezeigte kleine Partikel eine recht kompakte Oberfläche auf. Doch auch im Inneren dieses Partikels ist in der Vergrößerung eines Risses in der sonst relativ glatten Oberfläche eine deutliche Porenstruktur erkennbar.

1 Rasterelektronemikroskop Hitachi S-2700 der ZELMI, TU Berlin.

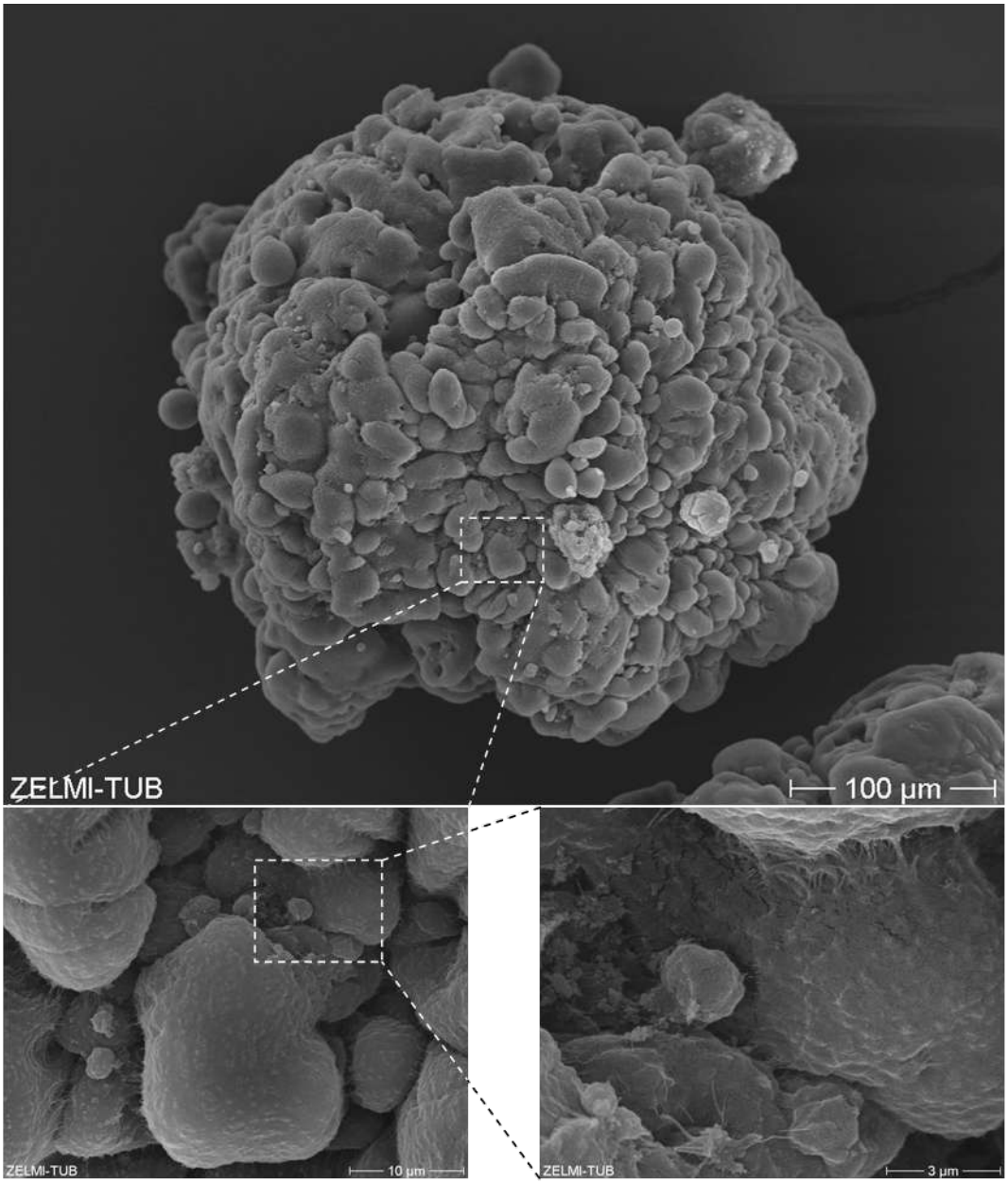


Abb. 6-6: *REM-Aufnahmen eines PE-Partikels von ca. 300 µm Durchmesser. Vergrößerungen: 300-, 1600- und 5300-fach. Polymerisationsbedingungen: 60 min bei 80 °C und 4,3 bar C_2.*

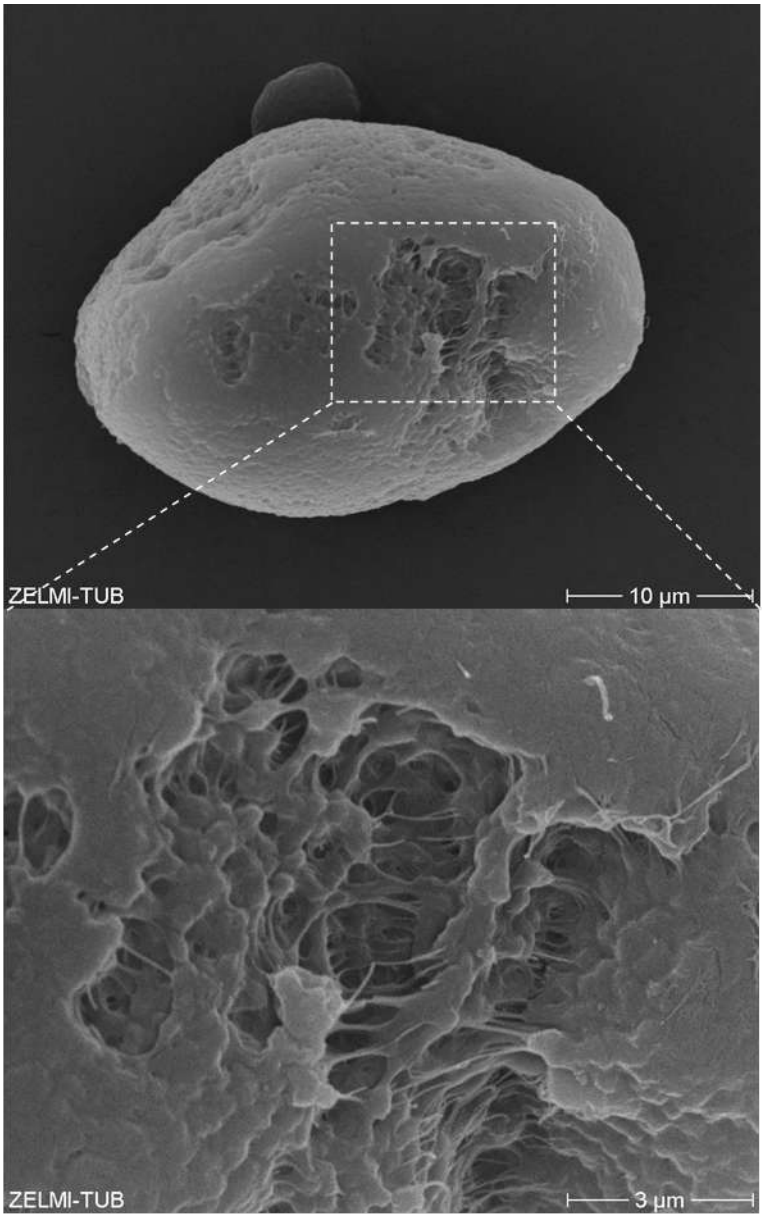


Abb. 6-7: *REM-Aufnahmen eines PE-Partikels von ca. 30 µm Durchmesser. Vergrößerungen: 2500- und 8300-fach. Polymerisationsbedingungen: 60 min bei 80 °C und 4,3 bar C_2 .*

6.2.2 Computertomografie

In Abb. 6-8 sind beispielhafte Tomogramme der Partikel jeweils ungefähr aus der Mitte der Gesamtpartikelebene bei gleicher Vergrößerung dargestellt. Einen besseren Eindruck der einzelnen Partikel erhält man in den Ausschnitten der Tomogramme, die auf der rechten Seite jeweils vergrößert dargestellt sind. Der Größenunterschied der Partikel bedingt durch die steigende Polymerisationsdauer ist deutlich zu erkennen. Nach 5 minütiger Polymerisationszeit sind die Partikel noch recht klein und kompakt. Sie wirken wie die ursprünglichen Katalysatorpartikel (die weißen Artefakte im Bild links oben sind Störungen durch das doppelseitige Klebeband zur Fixierung der Polymerpartikel). Doch für eine differenzierte Analyse ist die Auflösung der Bilder mit 3,6 µm zu klein, um deutliche strukturelle Unterschiede zu erkennen. Anders verhält sich das für die Polymerpartikel, wie sie nach 30 und 60 minütiger Polymerisation anfielen. Hier war es zu einem deutlichen Volumenwachstum gekommen. Bei diesen länger währenden Polymerisationszeiten ist auch die Entwicklung der Polymermorphologie deutlich erkennbar (Abb. 6-8 unten rechts). Die Partikel weisen eine **hochgradige Porosität** mit einem **hohen Hohlraumanteil** auf. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Auflösung von 3,6 µm war allerdings keine Trennung der Polymermatrix von den darin eingebetteten Kieselgelfragmenten möglich.

Ein besonders beeindruckendes Bild vom komplexen Porengefüge der Polymerpartikel erhält man, wenn die einzelnen Schichtbilder der Partikel wieder zusammengesetzt werden. In Abb. 6-9 ist dieser aufwendige Rechenprozess angedeutet. Dazu wurde aus einem der Schnittbilder der Partikel ein Bereich ausgewählt (oben links) und der Computer fügte dann die darüber und darunter liegenden Ebenen desselben Bereiches zu einem dreidimensionalen Modell (rechts) zusammen. Dieser Abschnitt ist dann frei dreh- und von allen Seiten betrachtbar. In Abb. 6-9 ist ein Blick auf einen Ausschnitt aus einer Seite des Polymerpartikels dargestellt, von dem wiederum ein Ausschnitt vergrößert in Abb. 6-10 gezeigt ist.

Bei Betrachtung der Schnittbilder und der 3d-Modelle kann man den Hohlraumanteil grob mit ca. 40 - 50 % abschätzen. Wenn man aber bedenkt, dass die CT-Technologie nur Grob- ($\geq$ 20 µm) und Feinporen ($\leq$ 20 µm), nicht aber Makro- (> 50 nm), Meso- (= 50-2 nm) oder gar Mikroporen (< 2 nm) aufzulösen vermag, ist die wirkliche Porosität möglicherweise noch höher einzustufen. Ein Porenanteil von mindestens 50 % ist wahrscheinlich zutreffend.

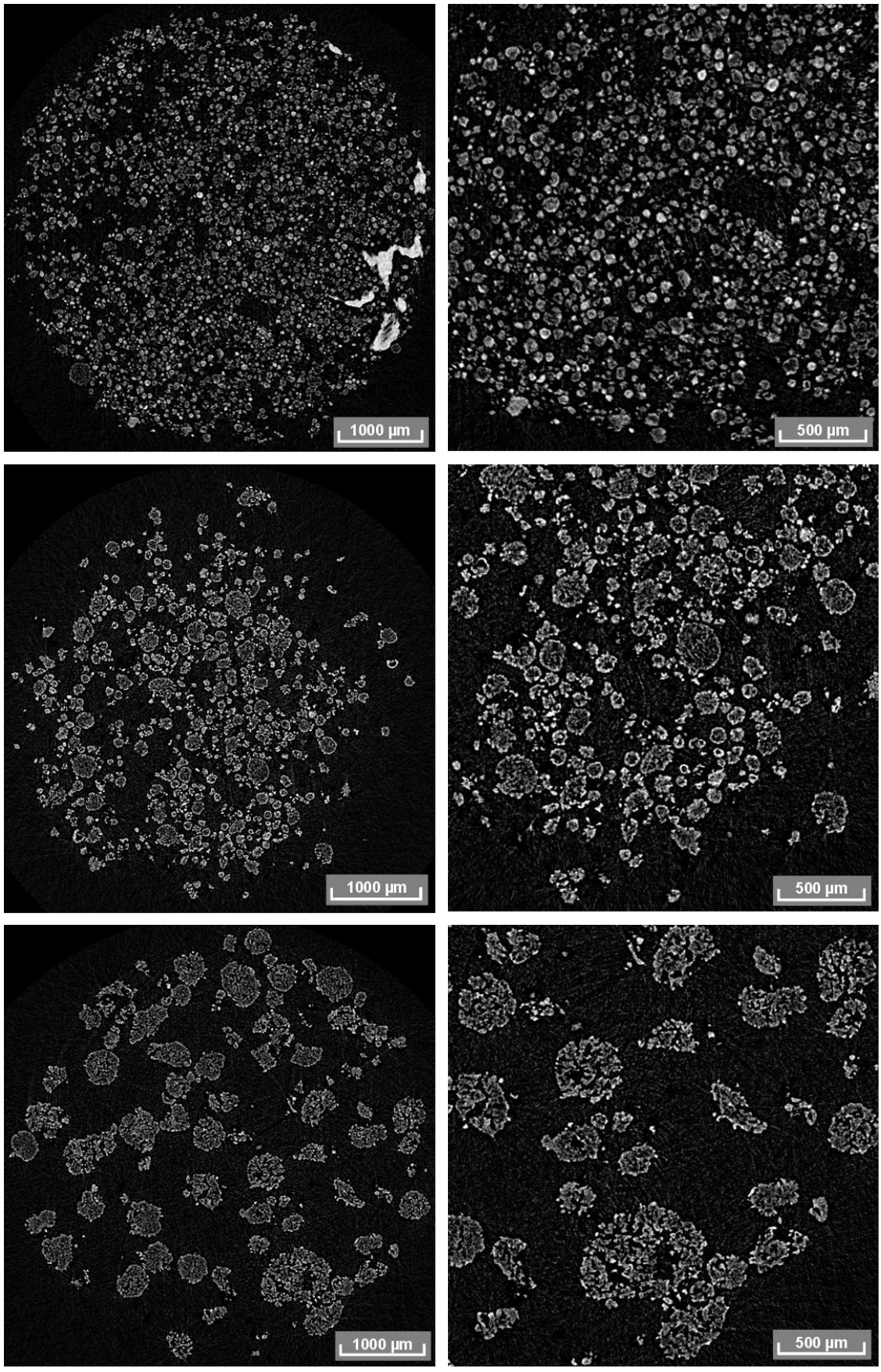


Abb. 6-8: *Tomogramme von Polymerpartikeln nach 5, 30 und 60 min Polymerisation bei 4,3 bar C_2 und 80 °C (Vergrößerungen: 9-fach, links; 18-fach, rechts).*

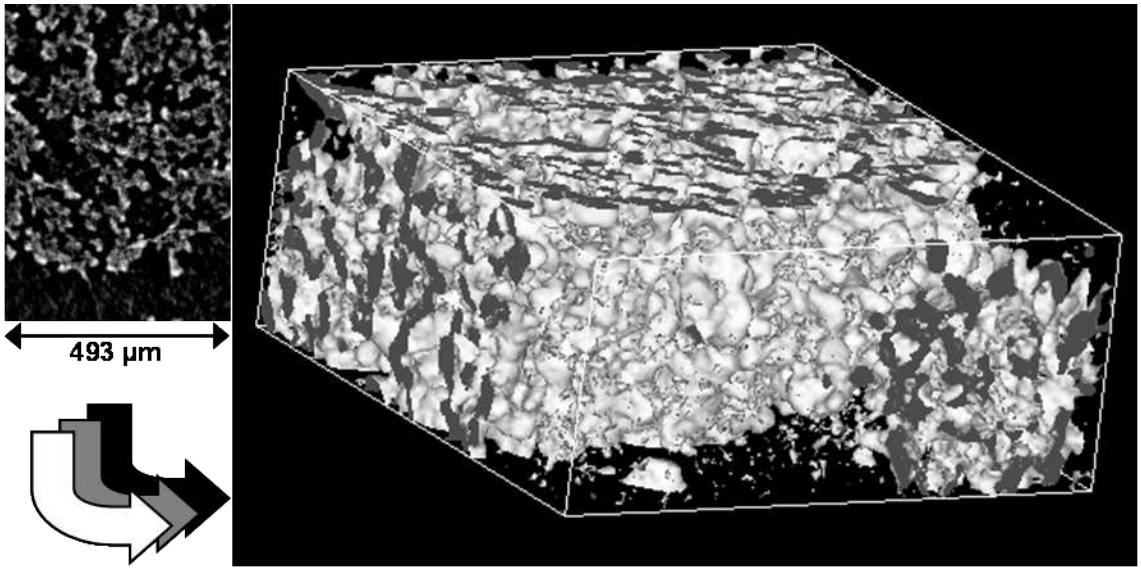


Abb. 6-9: *Berechnung eines 3d-Modells aus einem Ausschnitt eines Polymerpartikels durch Zusammenfügen der einzelnen Schichten (Polymerisationsbedingungen: 60min bei 4,3 bar C_2 / 80 °C).*

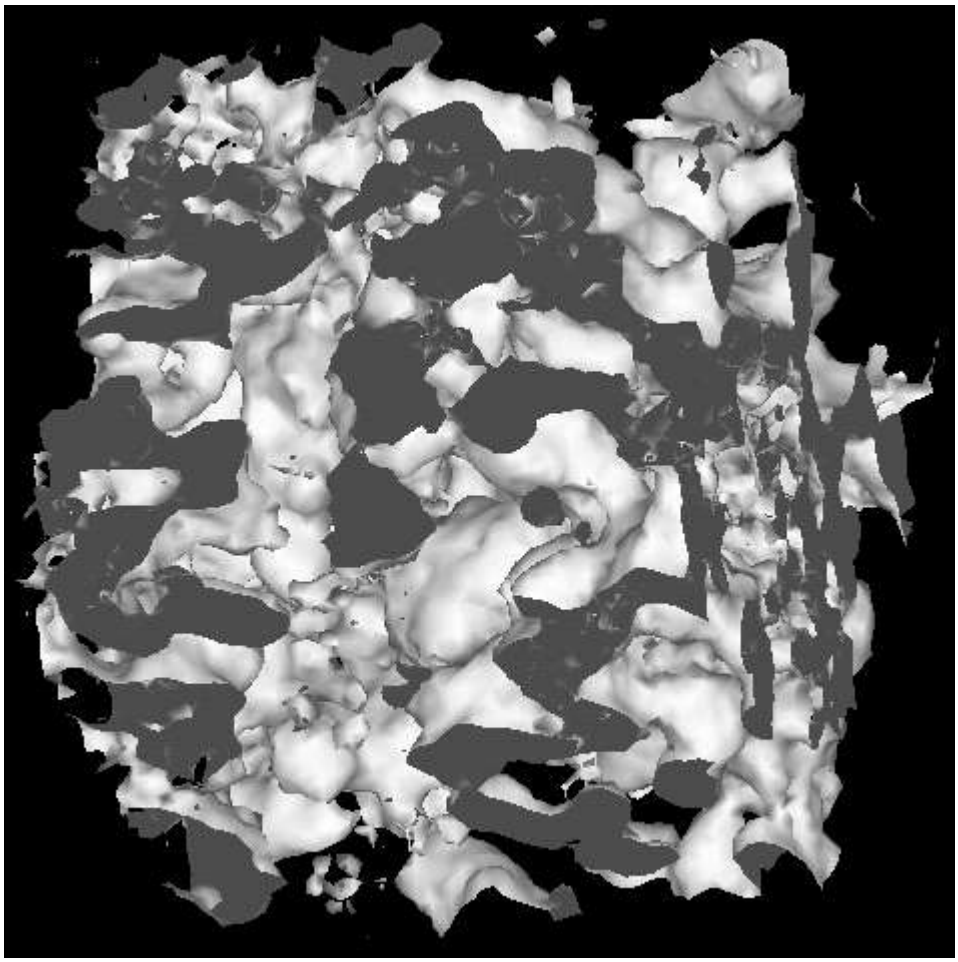


Abb. 6-10: *Porenstruktur eines Polymerpartikels (würfelförmiger Ausschnitt aus Abb. 6-9, Vergrößerung unbekannt).*

6.2.3 Videomikroskopie in Polymerschmelzen

Von den in Tab. 5-2 aufgeführten Polymerproben wurden folgende untersucht:

- 2,3 bar C_2 und 30, 120 bzw. 240 min Polymerisationsdauer
- 4,3 bar C_2 und 10, 30 bzw. 60 min Polymerisationsdauer

In Abb. 6-11 sind einige Beispiele der von den Schmelzen gemachten Bildern dargestellt. Die schwarzen Ränder um die Polymerschmelzen resultierten durch Brechungseffekte am runden Rand der Schmelze, wo das von unten einstrahlende Licht gebrochen wird und den Weg nicht in die Mikroskopoptik findet.

Bei einer Polymerisationszeit von einer Minute konnten die Proben größtenteils nicht aufgeschmolzen werden, da für eine einsetzende Polymerisation zu wenig Polymer gebildet wurde und die Polymermenge das Porenvolumen noch nicht überschritt (vgl. Tab. 5-2, S. 74). Nur in wenigen Partikeln konnte eine Schmelze nachgewiesen werden und darin sah man dann noch intakte Katalysatorpartikel (s. Abb. 6-12).

Gleich auf den ersten Blick wird deutlich, dass es sich bei der Fragmentierung der Katalysatorpartikel nicht um einen schlagartigen Prozess handeln kann, wie er für $MgCl_2$-geträgerte Ziegler-Katalysatoren berichtet [17] wird. Vielmehr erkennt man deutlich eine **sukzessive Zerkleinerung** des Trägerkorns in Fragmente, die dann individuell weiter fragmentieren und mit steigender Polymerisationsdauer immer kleiner werden.

Wie aufgrund steigender Polymerisationsraten zu erwarten war, ist auch eine Abhängigkeit des Fragmentierungsfortschritts vom Monomerdruck vorhanden. Während bei 2,3 bar C_2 selbst nach 240 min noch deutliche Fragmente sichtbar waren, war ein ähnliches Bild schon nach 10 min Polymerisation bei 4,3 bar C_2 präsent. Doch nach 60 min Polymerisationsdauer (4,3 bar C_2) waren in den Bildern keine Fragmente mehr sichtbar.

In den Aufnahmen nach relativ kurzer Polymerisationsdauer (Abb. 6-11 a) und b)) sind die annähernd geradlinigen Bruchkanten deutlich erkennbar. Die Fragmente liegen teilweise noch so nahe beieinander, dass das ursprüngliche Katalysatorpartikel noch zu erahnen ist (z. B. markierte Kreise in Abb. 6-11 a)). Die Fragmentierung schreitet also **nicht von außen nach innen fort**. Stattdessen geht der **Bruch durch das gesamte Trägerkorn durch und durch**.

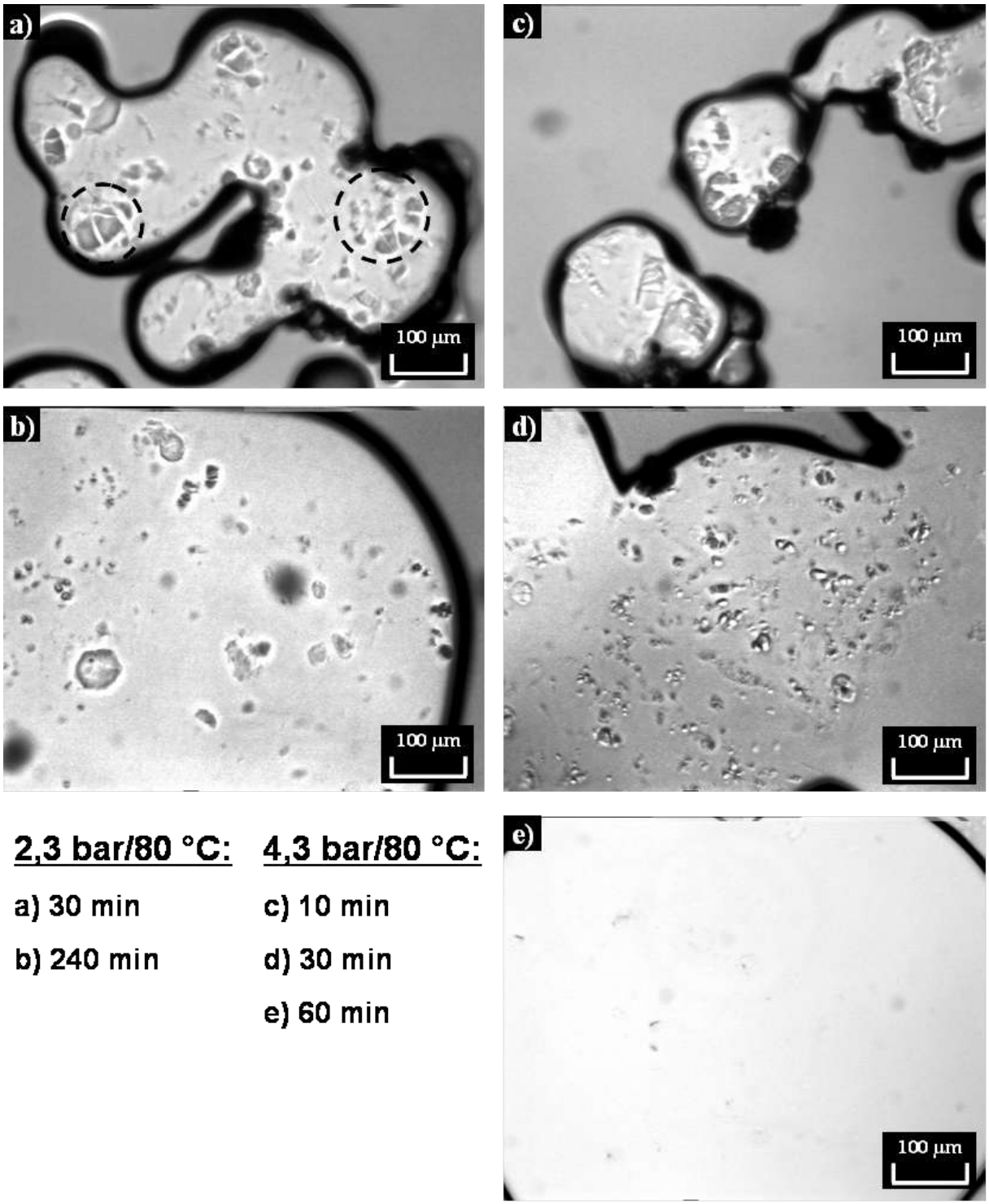


Abb. 6-11: *Videomikroskopische Aufnahmen von geschmolzenen Polymerpartikeln mit unterschiedlicher Polymerisationsdauer.*

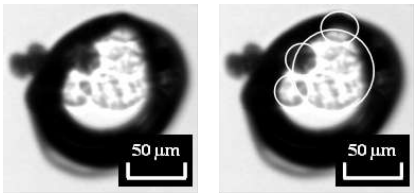


Abb. 6-12: *Ein Agglomerat intakter Katalysatorpartikel (im Bild rechts angedeutet) im geschmolzenen Polymerpartikel (1 min Polymerisation bei 80 °C und 4,3 bar C_2).*

In Abb. 6-13 ist die unterschiedliche Entwicklung der Fragmentgrößenverteilungen während der zwei angewandten Polymerisationsbedingungen dargestellt, wie sie durch Analyse der Aufnahmen mit dem Bildanalyseprogramm ermittelt wurde. Eine deutliche Verschiebung der Korngrößenverteilung ist erkennbar.

Mit Hilfe der Schmelzmikroskopie konnten auch einige Ergebnisse der Online-Videomikroskopie bestätigt werden. Zum einen wurden auch hier **unzerkleinerte Partikel** in den Polymerschmelzen wiedergefunden. So wie z.B. das sphärische Partikel links im Bild b) von Abb. 6-11, das selbst nach 240 minütiger Polymerisation bei 2,3 bar C_2 unzerkleinert blieb. Die in den Fragmentgrößenverteilungen sichtbaren Schultern auf der rechten Seite der Maxima werden durch nicht oder nur gering fragmentierte Katalysatorpartikel erzeugt.

Andererseits ist auch hier ein **individuelles Zerkleinerungsverhalten** der Katalysatorpartikel sichtbar. Die markierten Bereiche in Abb. 6-11 a) zeigen, wie oben schon erwähnt, die jeweiligen Fragmente eines ehemaligen Katalysatorpartikels. Doch weisen sie nach identischer Polymerisationsdauer einen unterschiedlichen Fragmentierungsgrad auf. Während auf der linken Seite ein frisch fragmentiertes Partikel mit relativ großen Fragmenten sichtbar ist, ist das Partikel auf der rechten Seite in seiner Fragmentierung weiter fortgeschritten und die Fragmente sind deutlich kleiner.

Aufgrund der Auflösungsgrenze der Kamera bei 3 µm konnte allerdings nicht ermittelt werden, wie weit die Fragmentierung letztendlich fortgeschritten war und bei welcher Fragmentgröße die Fragmentierung endete. Auch kann nicht definitiv ausgeschlossen werden, dass Partikel unterhalb der Auflösungsgrenze von den Katalysatorpartikeln sukzessive abbrechen, weil sie schlichtweg nicht sichtbar gemacht werden können. Doch die geringe Geschwindigkeit der Zerkleinerung, die geradlinigen Bruchkanten und die deutlich sichtbare Zuordnung der einzelnen Fragmente zu einem vorherigen, einheitlichen Katalysatorpartikel macht die Annahme eines sukzessiven Zerkleinerungsprozesses höchstwahrscheinlich.

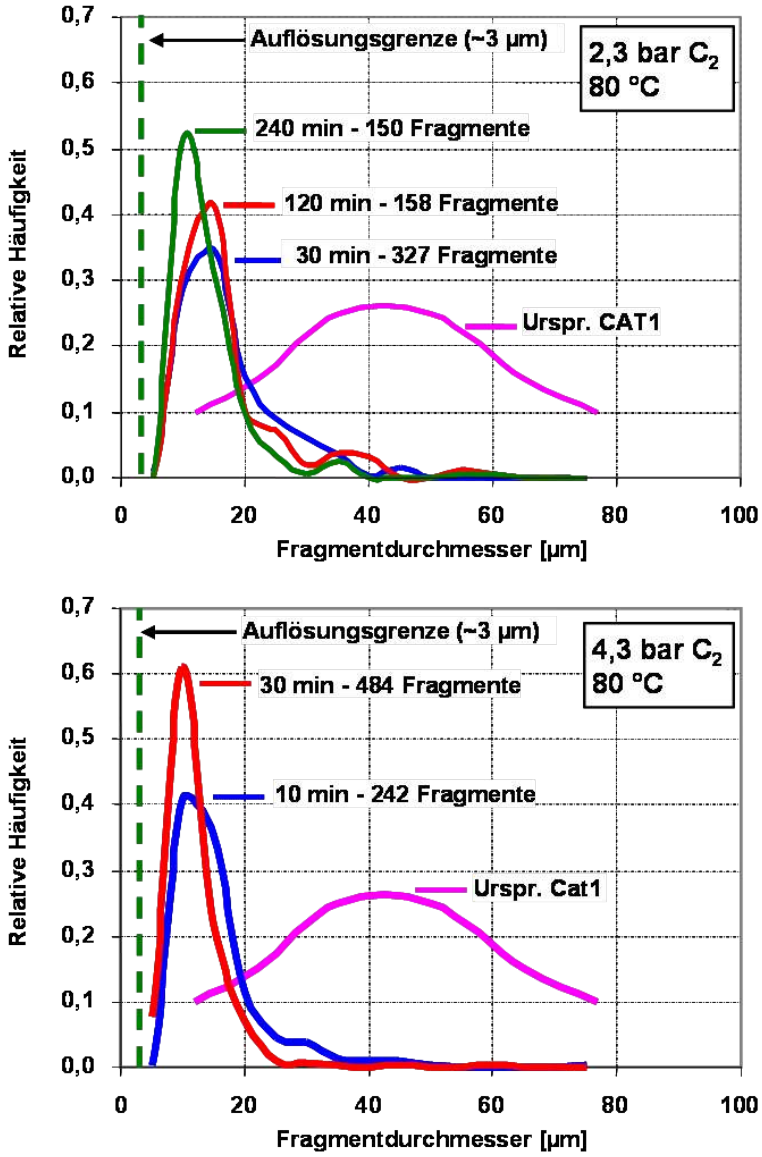


Abb. 6-13: *Entwicklung der Fragmentgrößenverteilung ausgehend vom ursprünglichen Katalysator bei zwei Polymerisationsbedingungen.*

6.2.4 DSC-Untersuchungen

Die Ergebnisse der Auswertungen der verschiedenen Polymerproben sind in Tabelle 6-2 und Abb. 6-14 dargestellt. Mit steigenden Polymerisationszeiten sowie steigendem Monomerdruck sind die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der isothermen Kristallisation der Polymerschmelzen **weitestgehend linear** angestiegen. Das entspricht der Erwartung, dass mit zunehmender Fragmentierung der Katalysatorpartikel die Anzahl der Keimbildner zunimmt und damit die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit.

Auch mit dieser Methode konnte also **indirekt** ein **langsamer, von den Polymerisationsbedingungen abhängiger Fragmentierungsprozess** nachgewiesen werden. Bei einem frühzeitigen Abschluss der Fragmentierungen hätten die Konstanten in ein konstantes Niveau laufen oder durch die zunehmende Verdünnung der Katalysatorpartikel durch gebildetes Polymeres allenfalls abnehmen müssen.

Besonders deutlich wird das, wenn man die Konstanten der DSC-Experimente für Partikel vergleicht, die trotz unterschiedlicher Polymerisationsbedingungen einen annähernd identischen Katalysatormassenanteil aufweisen (30 min und 2,3 bar C_2 in Vergleich zu 10 min und 4,3 bar C_2, in Tab. 6-2 Fett markiert). Die Probe bei 10 min und 4,3 bar C_2 kristallisiert rund 4 mal schneller aus als die bei 30 min und 2,3 bar C_2. Und tatsächlich hat die schneller kristallisierende Probe ein kleineres Maximum der Fragmentgrößenverteilung, wie aus den Untersuchungen der Schmelzmikroskopie direkt ersichtlich (s. Abb. 6-13.) Die Polymerproben von Experimenten bei 10 min und 4,3 bar C_2 hatten ein Maximum der Fragmentgrößenverteilung bei ca. 10 µm, während die Proben bei 30 min und 2,3 bar C_2 ein deutlich höheres Maximum bei ca. 15 µm aufwiesen. Die mit fallender Fragmentgröße steigende Fragmentoberfläche beschleunigt somit deutlich die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit.

Tab. 6-2: Ergebnisse der DSC-Untersuchungen von verschiedenen Polymerproben

t_{Poly} [min]	p_{Poly} [bar]	m_{CAT} [mg]	Y_{PE} [mg]	w_{CAT} [-]	T_{DSC} [°C]	k_K' [s^{-3}]
1		5,13	2,38	0,68	120	7,42E-005
5		5,39	9,98	0,35	118	8,20E-005
10	2,3	5,06	16,3	0,24	117	2,32E-004
15		5,41	31,99	0,14	117	1,89E-004
30		**5,04**	**40,56**	**0,07**	**117**	**2,85E-004**
1		5,06	4,48	0,53	119	1,01E-004
5	4,3	5,11	21,21	0,19	118	3,36E-004
10		**5,05**	**62,88**	**0,07**	**115,5**	**1,17E-003**
30		5,04	242,96	0,02	115,5	3,27E-003

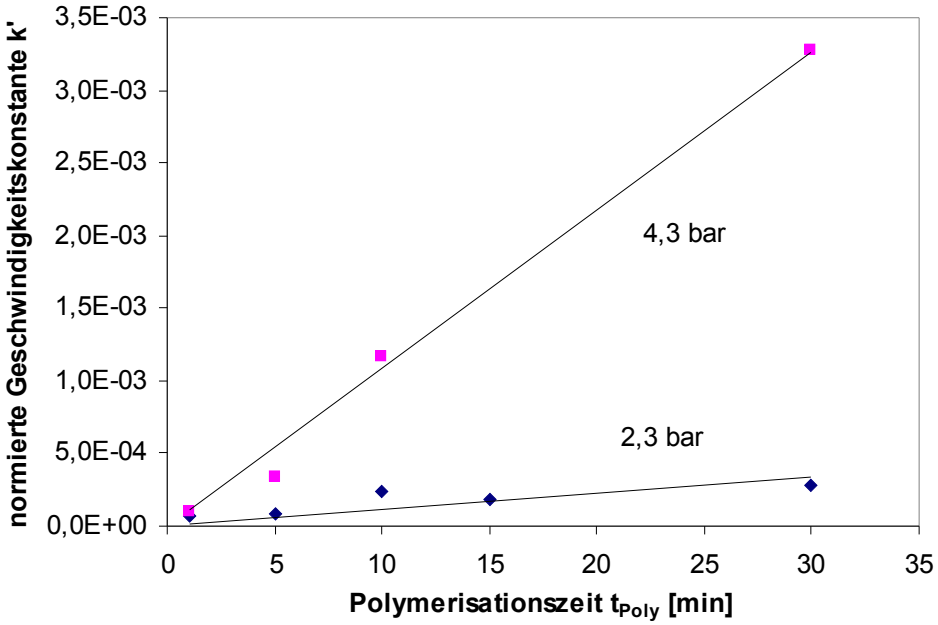


Abb. 6-14: *Normierte Avrami-Kristallisationskonstanten k_K' der isothermen Kristallisation von PE-Schmelzen in Abhängigkeit von der Dauer und dem Druck der Polymerisation.(Die in den DSC-Experimenten isotherm gehaltene Temperatur variierte für die unterschiedlichen Polymerproben zwischen 115 und 120 °C, s. Tab. 6-2)*

6.3 Kinetik der Gasphasenpolymerisation von Ethylen

Wie in Kapitel 4 erläutert, war eines der Ziele dieser Untersuchungen, mit dem Minireaktor ein Screening von Metallocenkatalysatoren für die Gasphasenpolymerisation von Ethylen unter relativ **industrienahen Bedingungen**, d. h. Temperaturen um **80 °C** und Monomerdrücken um **4 bar**, zu verwirklichen.

Alle Versuche wurden an **ruhenden Katalysatorpartikeln** durchgeführt. Tests mit verschiedenen Rührfischchen und einem Magnetrührer mit oder ohne unterschiedlichen Bettmaterialien führten immer zu dem Ergebnis, dass durch die Ausdehnung des Bettes der Rührer früher oder später an der Reaktorwand fest hakte. Weil sich die wachsenden Polymerpartikel dazwischen einklemmten, versagte die Rührung.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu testen, wurden die durchgeführten kinetischen Experimente mindestens zwei mal wiederholt. Die gezeigten Aktivitäts-Zeit-Verläufe und auch die Zahlenwerte der integralen Aktivitäten stellen somit den **Mittelwert aus mindestens**

drei Experimenten identischer Versuchsbedingungen dar, es sei denn es ist ausdrücklich anders gekennzeichnet.

Zur einfachen und exakten Einwaage des Katalysators und Auswaage der Polymerausbeute wurde ein **Edelstahltopf** genutzt, der wandgängig in den Reaktor passte. Die grundsätzliche Durchführung der kinetischen Experimente wurde schon in Kapitel 5 beschrieben.

6.3.1 Einfluss der Katalysator-Einsatzmenge

Um die im vorgegebenen Rahmen von industrienahen Polymerisationsbedingungen optimalen Versuchsbedingungen zu ermitteln, wurden für die kinetischen Untersuchungen des Katalysators CAT1 Vorexperimente zur Ermittlung der Abhängigkeit der Menge an eingesetztem Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6-15 als Aktivitäts-Zeit-Verläufe und 6-16 als Polymerausbeute in Abhängigkeit zur Katalysator-einsatzmenge dargestellt.

Eine deutliche **Abhängigkeit der Polymerausbeute von der Einsatzmenge** wurde festgestellt. Nur im Bereich von 3,5 bis 5 mg war die Polymerisationsausbeute **proportional** zur eingesetzten Katalysatormenge. Niedrige Katalysatormengen von 2 mg führten zu einer unterproportionalen Ausbeute und bei 7 mg Katalysatoreinsatz stieg die Ausbeute über-proportional an. Mit noch höheren Einsatzmengen blieb die Polymerausbeute praktisch konstant. Bei Katalysatoreinsatzmengen über 5 mg traten zudem **Minima** in den Aktivitäts-Zeit-Verläufen auf.

Eine Abweichung der Ausbeute von der Proportionalität zur Katalysatormenge kann mehrere Ursachen haben, z.B. **Katalysatorvergiftung, Partikelüberhitzung und Stofftransport-einflüsse** (s. Diskussion in Kap. 9). Um diese Effekte zu minimieren, wurden weitere Experimente weitestgehend **mit 3,5 mg Katalysatoreinsatzmenge** durchgeführt.

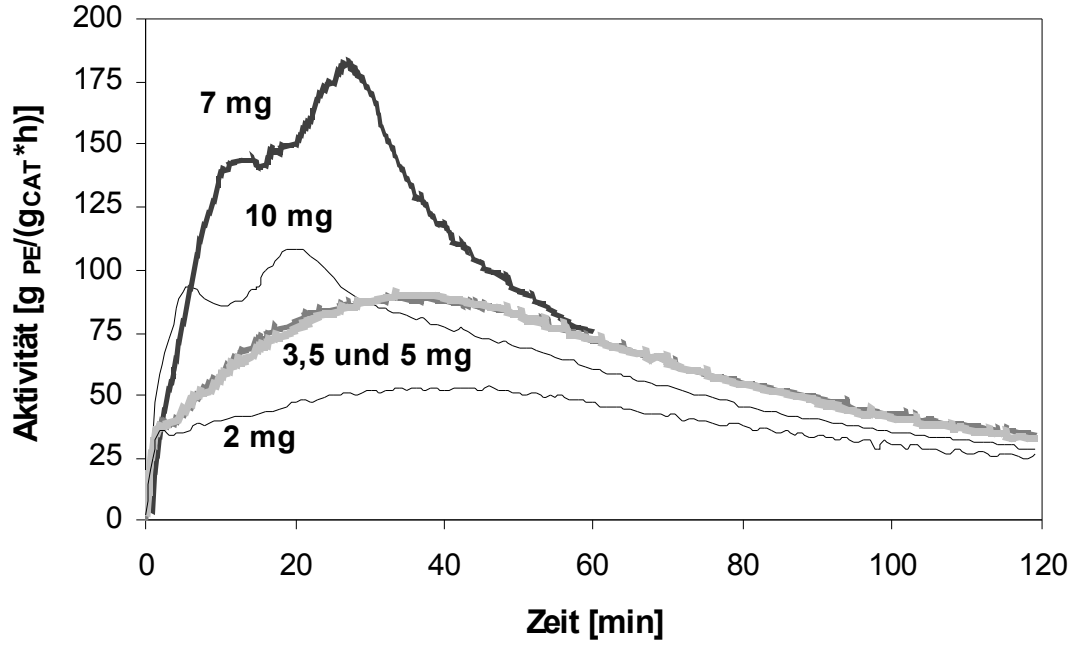


Abb. 6-15: *Aktivitäts-Zeit-Verläufe für verschiedene Katalysatoreinsatzmengen. Polymerisationsbedingungen: 80 °C, 4,3 bar C_2, CAT1.*

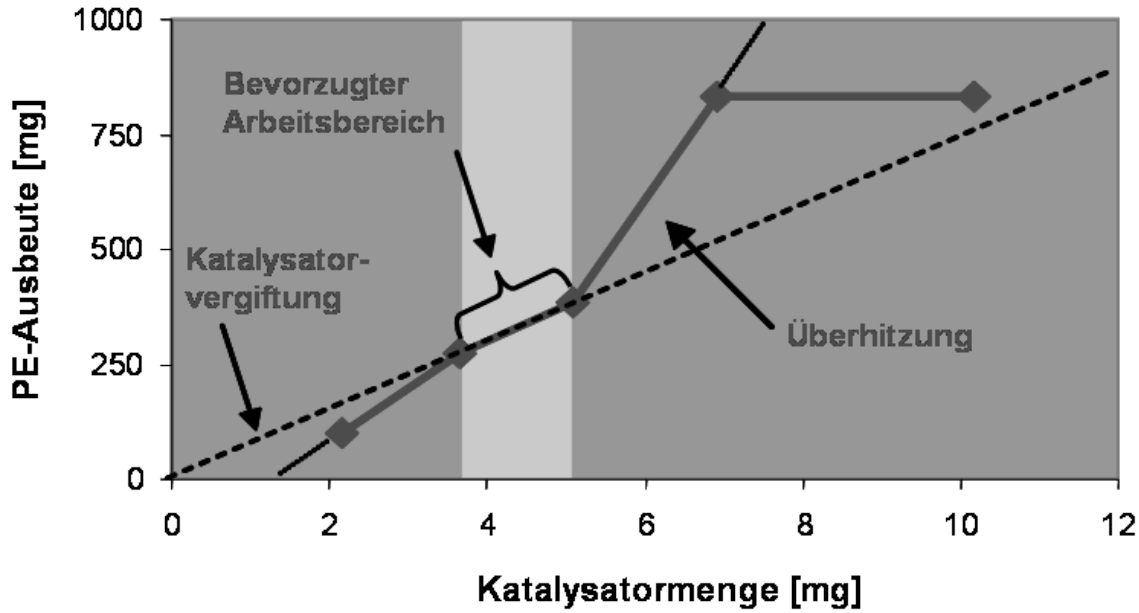


Abb. 6-16: *Polymerausbeuten nach 1 Stunde Polymerisation für verschiedene Katalysatoreinsatzmengen. Polymerisationsbedingungen: 80 °C, 4,3 bar C_2, CAT1.*

6.3.2 Druck- und Temperaturabhängigkeit

Die Experimente bei Variation von Druck oder Temperatur unter überdies konstanten Versuchsbedingungen wurden mit 3,5 mg CAT1 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 6-16 und 6-17 gezeigt. Auch diese Aktivitätsverläufe zeichneten sich durch die zwei typischen Polymerisationsphasen mit **Aktivitätsanstieg** und **Aktivitätsabfall** aus.

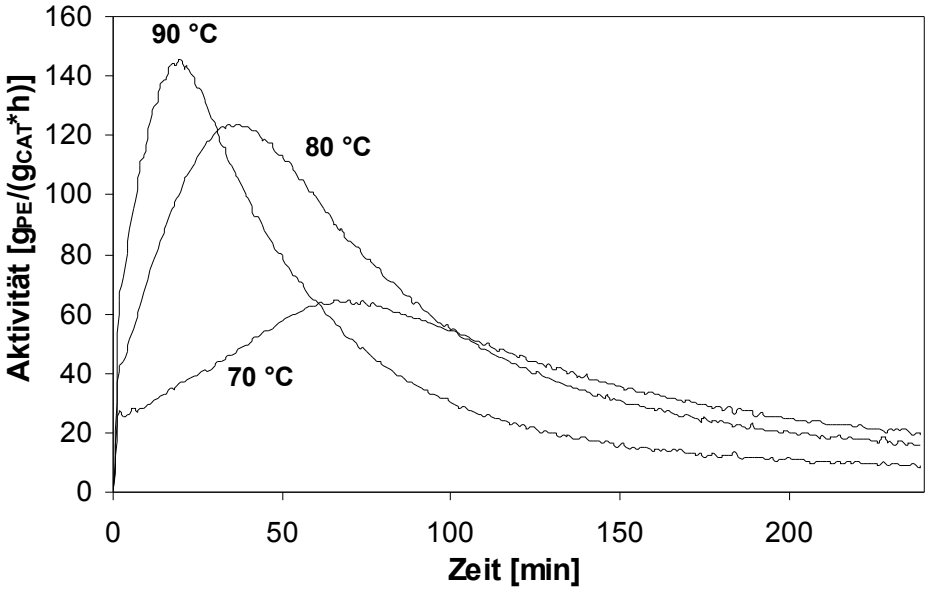


Abb. 6-17: *Normierte Aktivitätsverläufe in Abhängigkeit von der Temperatur (4,3 bar C_2, 3,5 mg CAT1).*

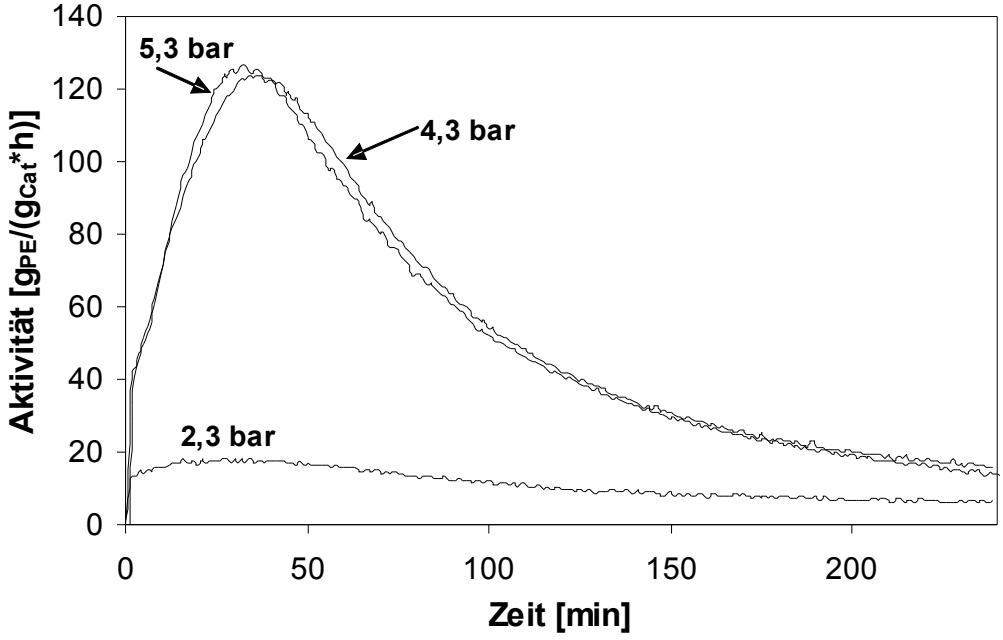


Abb. 6-18: *Normierte Aktivitätsverläufe in Abhängigkeit vom Monomerdruck (80 °C, 3,5 mg Cat1).*

In den Aktivitäts-Zeit-Verläufen ist das Fehlen von zeitlichen Aktivitäts**minima** auffällig, wie sie bei der Polymerisation mit höheren Katalysatoreinsatzmengen (7 und 10 mg) bei 80 °C aufgetreten sind (vgl. Abb. 6-15).

Mit Erhöhung der **Temperatur** von 70 auf 80 oder 90 °C war eine deutliche **Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit** und damit die Verkürzung der anfänglichen Aktivierungsphase zu erkennen. Außerdem erhöhte sich die **Aktivität im Maximum**.

Bei Erhöhung des **Drucks** bei 80 °C von 2,3 C_2 auf 4,3 bar C_2 war ein sehr starker Anstieg der Aktivität zu erkennen, während bei weiterer Erhöhung auf 5,3 C_2 bar praktisch keine Aktivitätsänderung zu messen war.

6.3.3 Reproduzierbarkeit der kinetischen Untersuchungen

Für die in den Abbildungen 6-15, 6-16, 6-17 und 6-18 dargestellten kinetischen Ergebnisse sind in Tabelle 6-3 die Zahlenwerte für die Polymerausbeute Y_{PE}, die entsprechende integrale Aktivität A_i, die maximale momentane Aktivität A_{max} und deren Reproduzierbarkeiten (Abw.) angegeben. Aufgrund unterschiedlicher Polymerisationszeiten sind hier zu Vergleichszwecken alle Zahlenwerte auf die erste Stunde bezogen. Die entsprechende Werte für die jeweilige gesamte Polymerisationszeit sind im Anhang (Kap. 11.3, Tab. 11-1) wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit wurde aus der prozentualen Standardabweichung vom Mittelwert über alle Experimente gleicher Bedingungen ermittelt. Sie lag je nach Versuchsbedingungen für die Polymerausbeute und die Aktivität zwischen 4 und 20 %.

Bei den Polymerisationen unter Variation der Katalysatoreinsatzmenge bei Referenzbedingungen (80 °C und 4,3 bar C_2) weichen die Ergebnisse von denen der Druck- und Temperaturänderungen ab, weil es sich dabei um zwei verschiedene Serien von Experimenten handelt. Nach den Experimenten zur Variation der Katalysatormenge musste die Ethylengasflasche gewechselt werden und das Aktivitätsprofil hat sich in den anschließenden Experimenten deutlich erhöht. Diese Tatsache erschwert gegebenenfalls die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit alter und neuer Flasche. Im Allgemeinen kann man von höherer Aktivität und einer Verstärkung von eventuell auftretenden Temperatureffekten bei den Ergebnissen der Polymerisation mit neuer Gasflasche ausgehen. Doch zeigt diese Aktivitätssteigerung durch Wechsel der Gasflasche, wie *empfindlich* der Metallocenkatalysator auf unterschiedliche Monomerreinheiten reagiert. Trotz intensivem Reinigungsaufwand des Monomers genügt schon eine Schwankung der Reinheit in den kommerziell erworbenen Gasdruckflaschen, um einen sichtbaren Effekt in der resultierenden Polymerisationsaktivität zu erreichen.

Allgemein wurde beobachtet, dass die teilweise starken **Schwankungen der Aktivität** auf die Schwierigkeit zurückzuführen war, den **Katalysator** auf dem Reaktorboden gleichmäßig zu **verteilen** (vgl. Kap. 6.3.4). Die Verteilung des Katalysators während der Einwaage erwies sich als schwierig, weil der Katalysator selbst schon so stark zur **Agglomeration** neigte. Eine Verteilung durch kontrolliertes Rieseln vom Spatel auf den Reaktorboden war kaum möglich. Daher mussten die gebildeten Katalysatorhäufchen durch Schüttelbewegungen des Reaktors verteilt werden. Doch eine absolut gleichmäßige Verteilung des Katalysators war auch so nicht zu realisieren. Besonders auffällig waren die Schwankungen der Polymerisationsaktivitäten bei Nutzung des **gemahlenen Katalysators**, der extrem stark zur Agglomeration neigte (vgl. Kap. 6.3.5). Letztlich musste man sich mit den so realisierten Ergebnissen mit den entsprechenden Reproduzierbarkeiten begnügen.

Tab. 6-3: *Polymerausbeuten (Y_{PE}), integrale Aktivitäten (A_i) sowie maximale momentane Aktivitäten (A_{max}) und deren prozentuale Standardabweichungen (Abw.) als Maß für die Reproduzierbarkeit. Alle Werte* ***beziehen sich auf die erste Stunde*** *und sind* ***Mittelwerte*** *aus mindestens drei Experimenten mit CAT1.* ***Fett:*** *Referenzbedingungen.*

p	*T*	m_{CAT}	Y_{PE} *nach 1 h*	A_i *nach 1 h*		A_{max}	
[bar]	*[°C]*	*[mg]*	*[mg]*	$[g_{PE}/(g_{CAT} \cdot 1h)]$	*Abw.*	$[g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)]$	*Abw.*
		2,1	100,9	46,9	20%	52,3	23%
		3,6	**273,5**	**75,1**	**7%**	**90,8**	**9%**
4,3	**80**	5,1	381,8	75,0	8%	88,9	11%
		6,9	838,4	120,8	4%	182,4	14%
		10,2	834,2	81,9	9%	109,2	18%
	70	3,6	155,7	43,6	8%	64,5	6%
4,3	**80**	**3,6**	**356,7**	**100,2**	**16%**	**123,9**	**15%**
	90	3,5	369,2	104,6	9%	145,3	14%
2,3		3,5	58,6	16,6	10%	18,2	11%
4,3	**80**	**3,6**	**356,7**	**100,2**	**16%**	**123,9**	**15%**
5,3		3,6	408,7	112,6	19%	126,6	11%

6.3.4 Effekt der Partikelverteilung auf dem Reaktorboden

Die bisher beschriebenen Ergebnisse können teilweise durch Auftreten von Partikelüberhitzungen erklärt werden. Extreme Auswirkungen dieses Effekts zeigten sich, als ein Polymerisationsexperiment durchgeführt wurde, indem **10 mg** des Katalysators CAT1 nicht auf dem Reaktorboden möglichst gleichmäßig verteilt, sondern im Gegenteil in einem **Haufwerk** platziert wurde.

Abb. 6-19 zeigt die resultierten Aktivitäts-Zeit-Kurven. In dem Haufwerk ergab sich eine sehr geringe Grundaktivität mit einzelnen Aktivitätsspitzen. Doch reichte diese geringe Aktivität aus, um die Temperatur im Haufen so stark ansteigen zu lassen, dass in seinem Zentrum das Partikelagglomerat zu einer festen Masse von gelber Färbung zusammenschmolz. Generell neigten die Partikel unter diesen Bedingungen zu verstärkter Agglomeration. Im Gegensatz zu den Experimenten mit verteiltem Katalysator bildete sich kein lockeres Polymerbett, sondern entstanden feste Partikelagglomerate.

Um derartige Polymerisationsverläufe zu vermeiden, wurden alle weiteren kinetischen Experimente weitestgehend in dem bevorzugten Bereich von 3 bis 5 mg Einsatzmenge mit einem auf dem Reaktorboden möglichst fein verteiltem Katalysator durchgeführt. Hier sind Überhitzungen zwar auch nicht auszuschließen, doch sollten sie von geringerem Umfang sein als bei hohen Katalysatoreinsätzen.

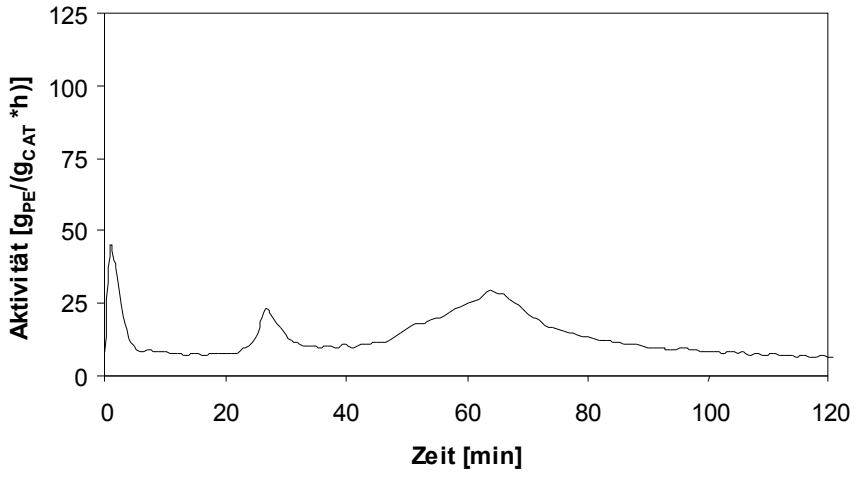


Abb. 6-19: *Aktivität eines Katalysatorhaufwerks (10 mg CAT1 bei 80 °C und 4,3 bar C_2).*

6.3.5 Effekt der Katalysatorpartikelgröße

Ein Ziel der Untersuchungen war es, den **Aktivitätsabfall** des Katalysators näher zu studieren. Um die Deaktivierung selbst besser untersuchen zu können, sollte der Katalysator durch starkes **Zermahlen** soweit zerkleinert werden, dass die Fragmentierung des Trägers

schon zu Polymerisationsbeginn weitestgehend abgeschlossen und fast alle aktiven Zentren freigesetzt worden sind. Dadurch sollte die **Deaktivierungsphase frei von Nachlieferung aktiver Zentren** und die Aktivität nur von Kettenwachstum und Deaktivierungsprozessen bestimmt sein.

Der Katalysator wurde in einem Rundkolben unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe eines Magnetrührers und ein sich heftig drehendes, springendes Rührfischchen stark zerkleinert. Nach einem Zeitraum von ca. 60 Stunden blieb ein sehr feines, mehliges Pulver übrig. In **Abb. 6-20** ist das unterschiedliche Aktivitäts-Zeit-Verhalten des gemahlenen und des ungemahlenen CAT1 wiedergegeben.

Die Werte für Ausbeute und Aktivität beider Katalysatoren sind vergleichend in Tab. 6-4 dargestellt. Der gemahlene Katalysator zeigt einen deutlich steileren und höheren Aktivitätsanstieg, verbunden mit einem scharfen Maximum und einem anschließenden starken Abfall. Nur während der ersten Stunde zeichnet sich der gemahlene Katalysator durch eine höhere Polymerausbeute aus, doch bei längeren Polymerisationszeiten kann der gemahlene Katalysator zu geringeren Polymerausbeuten führen.

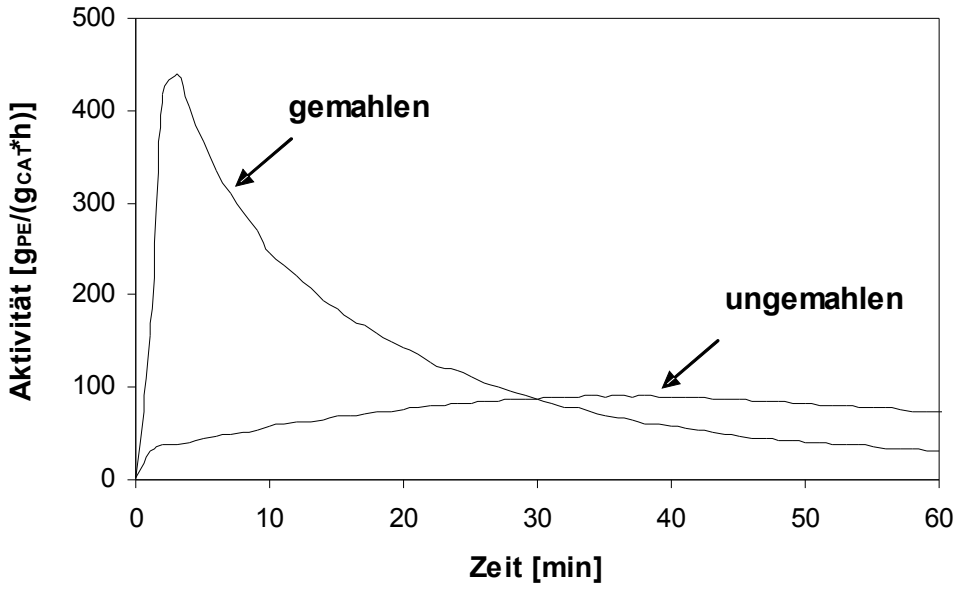


Abb. 6-20: *Aktivitäts-Zeit-Verläufe für den gemahlenen und den ungemahlenen Katalysator. Polymerisationsbedingungen (80 °C, 4,3 bar, 3,5 mg CAT1).*

Tab. 6-4: *Vergleich der Ergebnisse von Polymerausbeute, Aktivität und Aktivitätsmaximum zur Polymerisation mit ungemahlenem CAT1 und gemahlenem CAT1g (gemittelte Werte, 4,3 bar, 80 °C):*

	Ungemahlener CAT1 (alte Gasflasche)*		***Gemahlener CAT1g (neue Gasflasche)****	
Einsatzmenge	***3,6 mg***	***6,9 mg***	***3,6 mg***	***7,2 mg***
Y_{PE} ***nach 1 h [mg]***	273,5 ± 7%	841,4 ± 5%	456,4 ± 4%	552,6 ± 16%
A_i $[g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)]$	75,1 ± 7%**	120,3± 5%	129,7 ± 4%	77,2 ± 16%
A_{max} $[g_{PE}/(g_{CAT} \cdot)h]$	90,8 ± 6%**	182,4± 5%	453,2 ± 5%	320,5 ± 9%

* Experimente mit neuer Gasflasche hatten allgemein ein höheres Niveau, vgl. Tab. 6-3.
** Ergebnisse mit neuer Gasflasche: A = 102 ± 16%; A_{max} = 123,9 ± 15%

Um die **Art der Deaktivierung** zu Untersuchen wurde die Deaktivierungsphase ab dem Aktivitätsmaximum näher betrachtet. Zur Unterscheidung, ob sie einer Reaktion erster oder zweiter Ordnung folgt, wurden die Aktivitäts-Zeit-Kurven linearisiert und folgende graphische Auftragungen angefertigt [5]:

ln(A) gegen die Zeit → Test auf Reaktion erster Ordnung
1/A gegen die Zeit → Test auf Reaktion zweiter Ordnung

Hier wurden nicht die gemittelten Kurven, sondern jeweils diejenigen einzelner Experimente untersucht. Dabei wurden die Experimente mit 3,5 oder 7 mg CAT bei 2,3 oder 4,3 bar herangezogen. Abbildung 6-21 gibt ein Beispiel wieder.

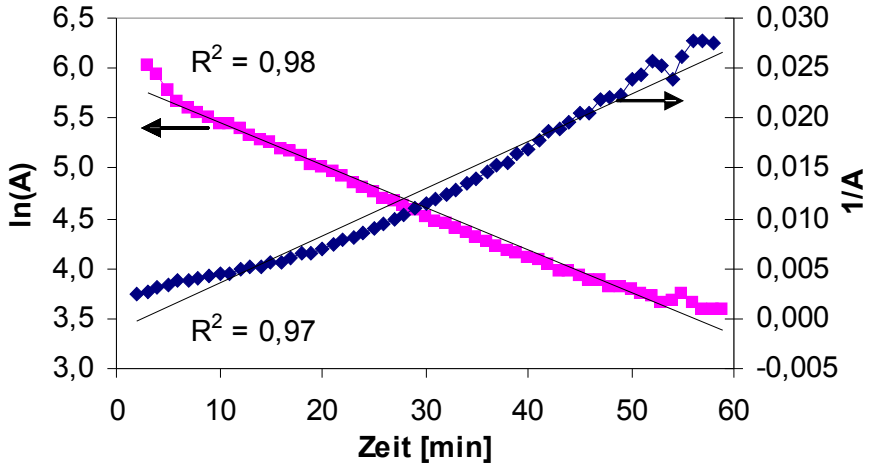


Abb. 6-21: *Linearisierte Form der Deaktivierungsphase (80 °C, 4,3 bar, 3,5 mg, gemahlener CAT1).*

Es ergaben sich praktisch keine Unterschiede der Linearität in den resultierenden Graphen. Das gilt für den gemahlenen wie den ungemahlenen Katalysator gleichermaßen. Die Punkte lagen für beide Auftragungsarten immer nahe an der Regressionsgeraden ($R^2 > 0,9$) und der Unterschied zwischen 1. oder 2. Ordnung war nur minimal (Differenzen der jeweiligen R^2-Werte <0,05). **Eine Ordnung für die Deaktivierungsreaktion ist daher nicht eindeutig bestimmbar** .

6.3.6 Thermische Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators

Die Natur der Deaktivierung sollte näher untersucht werden. Falls die Deaktivierungsphase durch eine chemische Reaktion der aktiven Zentren (z. B. thermischer Zerfall) hervorgerufen würde, sollte diese auch durch erhöhte Temperaturen verstärkt werden. Dieser Effekt würde bei Partikelüberhitzungen also eine besondere Rolle spielen.

Um nun einen möglichen Einfluss der Temperatur auf das aktives Zentrum zu untersuchen, wurden Experimente zur Deaktivierung über eine **thermische Vorbehandlung** des Katalysators durchgeführt. Auch hierfür wurde der gemahlene Katalysator CAT1g genutzt, um eine von der Katalysatorfragmentierung möglichst ungestörte Deaktivierungsphase zu realisieren.

Die thermische Vorbehandlung des Katalysators erfolgte im Reaktor nach dessen Anschluss an die Polymerisationsanlage, indem dieser aufgeheizt und dann für eine gewisse Zeit auf Temperatur gehalten wurde. Die Temperaturen der Vorbehandlung lagen bei **80 oder 90 °C**, die Zeiträume bei **60 oder 120 min**. Anschließend wurde die Temperatur auf die Referenz-temperatur von 80 °C eingestellt, das Monomer direkt auf die Schutzgasatmosphäre aufgepresst und so die Polymerisation gestartet. Aufgrund des zeitlichen Umfangs wurden hier jeweils nur 2-3 Experimente durchgeführt.

Als Blindversuch wurde der Reaktor mit bestücktem Katalysator für 60 min bei Raumtemperatur außerhalb der Glovebox belassen. In einem anschließenden Polymerisationsexperiment verlief die Aktivität auf gleichem Niveau wie in den Experimenten ohne Wartezeit. Ein eventueller Effekt durch Lecks oder Diffusion von Luft durch den Dichtungs-O-Ring kann daher ausgeschlossen werden.

Die Abbildungen 6-22 und 6-23 zeigen die Entwicklung der Aktivitäts-Zeit-Verläufe mit der Vorheizzeit bei den beiden Vorheiztemperaturen. Die in den Polymerisationen erhaltenden

integralen sowie maximalen Aktivitäten sind gegen die verschiedenen Vorheizzeiten in Abb. 6-24 aufgetragen. In Tab. 6-5 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Im Allgemeinen nahmen die Polymerisationsaktivitäten durch die thermische Vorbehandlung bei 80 °C oder 90 °C in den anschließenden Polymerisationen ab. Der negative Blindversuch und die während der Vorbehandlung konstanten Manteltemperaturen von 80 °C gewährleisten, dass alle Effekte ausschließlich auf die thermische Vorbehandlung selbst zurückzuführen sind.

Auffällig ist der geringe Aktivitätsabfall *nach* thermischer Vorbehandlung des Katalysators bei 80 °C im Vergleich zum starken Aktivitätsabfall des unbelasteten Katalysators *während* der Polymerisation (vgl. Abb. 6-22). Im Verlaufe der 60 minütigen Polymerisation fällt die Aktivität auf ca. 10 % der maximalen Aktivität ab. Eine 60 minütige Vorbehandlung jedoch reduziert das Aktivitätsmaximum nur um ca. ein Drittel. Bei Verlängerung der Vorbehandlungsdauer (Abb. 6-22, untere Kurven) oder Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur (Abb. 6-23) allerdings nimmt der Effekt der thermischen Vorbehandlung jedoch zu.

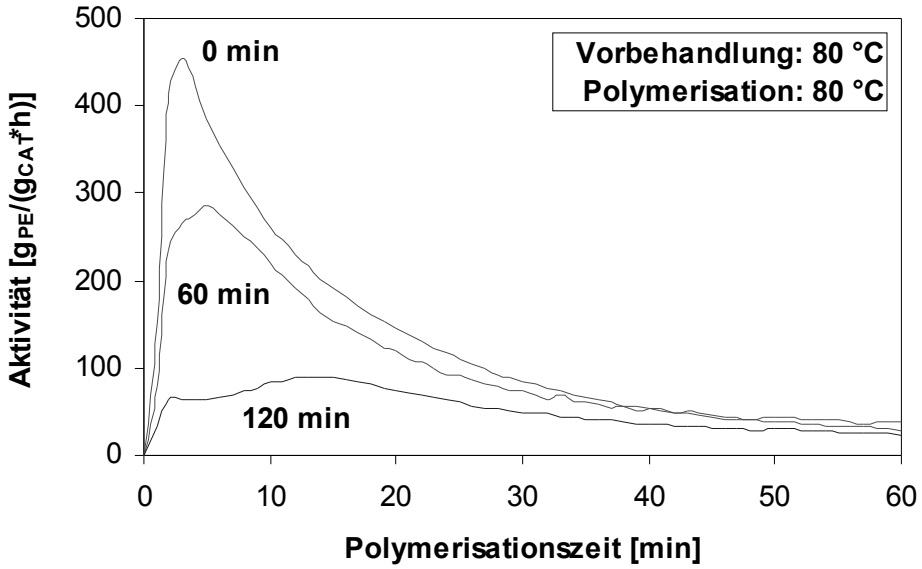


Abb. 6-22: *Aktivitäts-Zeit-Verläufe nach thermischer Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators unter Schutzgas bei 80 °C für verschiedene Vorbehandlungszeiten (Polymerisation: 80 °C, ca. 3,6 mg CAT1g, 4,3 bar C_2).*

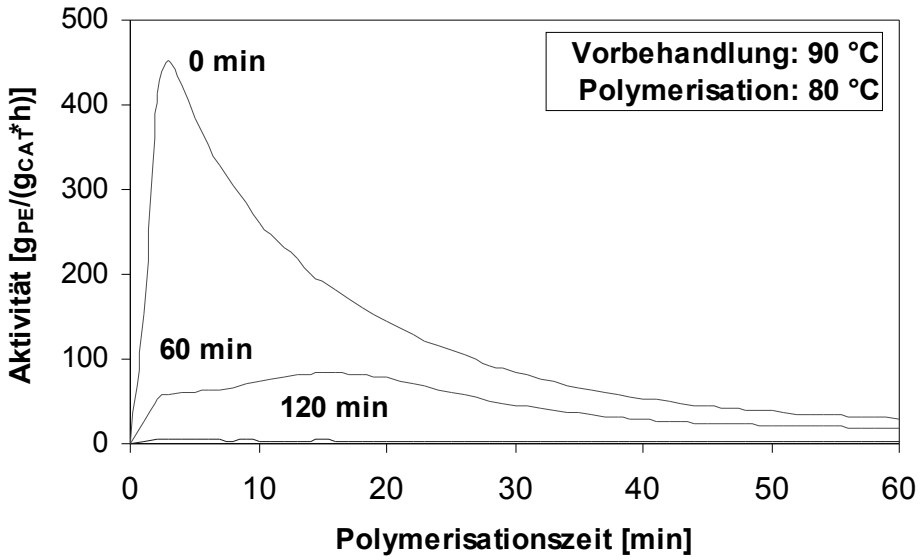


Abb. 6-23: *Aktivitäts-Zeit-Verläufe nach thermischer Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators unter Schutzgas bei 90 °C für verschiedene Vorbehandlungszeiten (Polymerisation: 80 °C, ca. 3,6 mg CAT1g, 4,3 bar C_2).*

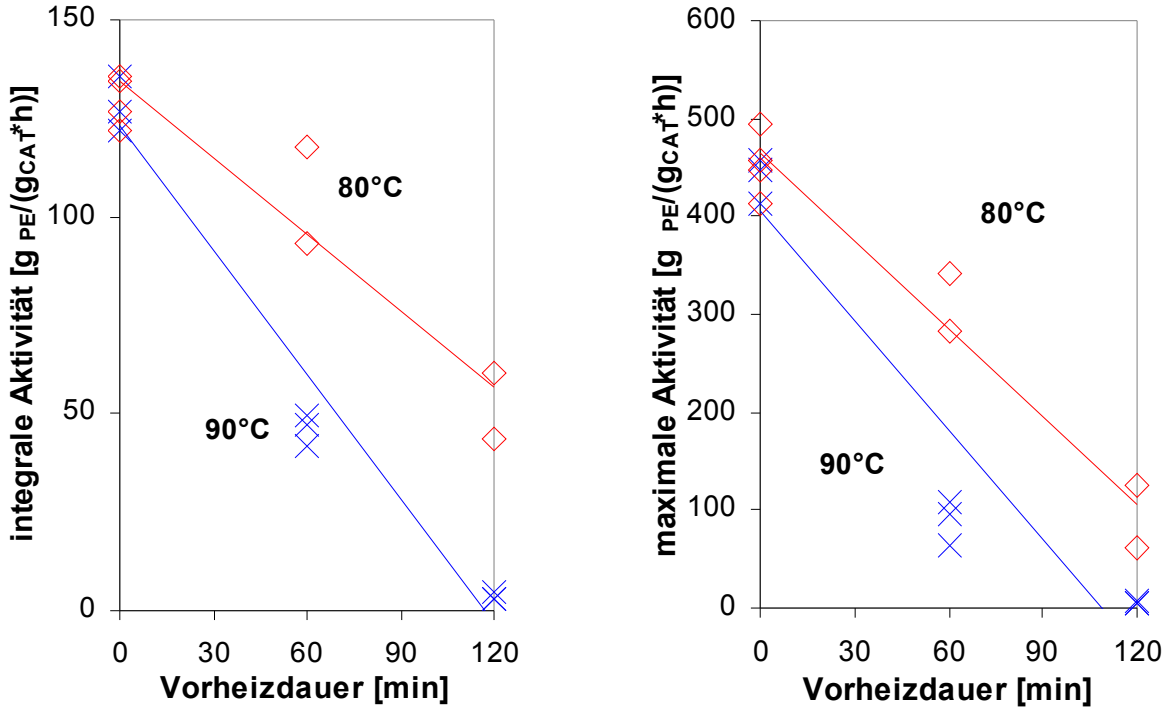


Abb. 6-24: *Verlauf der integralen und maximalen Aktivitäten in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Belastung des gemahlenen Katalysators bei 80 und 90 °C. Polymerisation bei 80 °C und 4,3 bar C_2, ca. 3,6mg CAT1g.*

Tab. 6-5: *Übersicht über die Ergebnisse der Polymerisationen nach thermischer Vorbehandlung bei verschiedenen Vorbelastungstemperaturen T_V und -zeiten t_V. Polymerisation bei 80 °C und 4,3 bar C_2, ca. 3,6mg CAT1g.*

T_V	t_V	m_{CAT}	Y_{PE}		A_i		A_{max}	
[°C]	[min]	[mg]	[mg]	Abw.	$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)$	Abw.	$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)$	Abw.
	0	3,5	453,2	4%	129,6	4%	453,2	6%
80	**60**	3,6	350,2	6%	105,5	6%	361,4	18%
	120	3,5	179,5	16%	51,8	16%	93,7	34%
	0	3,5	453,2	4%	129,6	4%	453,2	6%
90	**60**	3,7	169,3	7%	46,3	7%	89,5	20%
	120	3,6	12,5	19%	3,6	19%	5,4	21%

6.4 Temperaturmessung im Partikelbett

Generell wurden bei allen Versuchsbedingungen eine Erhöhung der Temperatur im Partikelbett gemessen. Während sich die Temperaturerhöhungen beim **ungemahlenen** Katalysator mit ca. **5-10 °C** noch in Grenzen hielt, sind mit dem zu höherer Agglomeration neigenden **gemahlenen** Katalysator Temperaturerhöhungen bis **22 °C** ermittelt worden. Auffällig war dabei der **synchrone Verlauf von Aktivitäts- und Temperaturentwicklung**. Tabelle 6-6 gibt einen Überblick über die gemachten Experimente mit Temperaturmessungen und die dabei erhaltenen Aktivitäten, Aktivitätsmaxima, sowie die maximalen Temperaturerhöhungen.

Aufgrund der Fragilität des Temperatursensors, wurde der Hauptteil der Experimente zur Messung der Temperatur im Partikelbett **ohne Verwendung des Topfs** im Reaktor durchgeführt. Wie sich herausstellte, hatte das Fehlen des Topfs Auswirkungen auf die Entwicklung der Temperatur und der Polymerisationsaktivität. In beiden Fällen war eine **Erhöhung der Temperatur** im Verlaufe der Polymerisation im Partikelbett festzustellen. Bei Verwendung des Topfs war der Temperatureffekt allerdings erheblich größer. Auch der gemahlene Katalysator verstärkte die Temperaturproblematik zusätzlich (vgl. Abb. 6-25 - mit Topf und Abb. 6-26 - ohne Topf).

Tab. 6-6 : Übersicht über die Ergebnisse zur Polymerisation mit und ohne Stahltopf (4,3 bar C_2, 80 °C).

Reaktor	CAT1		A_i nach 1 h gPE/(g_{CAT} · h)		A_{max} gPE/(g_{CAT} · h)		ΔT_{max} [°C]	
	Zustand	[mg]	mittel	Abw.	absolut[3]		absolut[3]	mittel
ohne Topf[1]	ungemahlen	7,3	63,1	18%	81	21%	9,9	7,8
	ungemahlen	3,7	31,5	16%	37	15%	5,4	2,8
	gemahlen	**3,6**	**69,5**	**13%**	**183**	**10%**	**13,6**	**12,0**
mit Topf[2]	ungemahlen	7,5	105,9	-	134	-	4,8	-
	gemahlen	**3,6**	**124,5**	**-**	**310**	**-**	**22,4**	**-**

[1] Mittelwerte aus drei bis 5 Experimenten

[2] Keine Mittelwerte und Abweichungen, da Einzelexperimente aus Abb. 6-25

[3] absolut = höchster Wert aller Experimente

Eine Problematik während der Temperaturmessung ergab sich durch die Platzierung der Messspitze des Fühlers und das sich langsam anhebende Polymerpartikelbett. Die Polymerisationsaktivität war nicht überall gleich stark im Reaktor, was sich durch lokal unterschiedliche Partikelbetthöhen im Reaktor zeigte. Daher war die Messstelle nicht immer repräsentativ für das gesamte Partikelbett im Reaktor. Das kann die vergleichsweise geringe Temperaturerhöhungen erklären, die während des Versuchs mit hoher Katalysatormenge (7 mg) trotz Verwendung des Edelstahltopfes gemessen wurden (Abb. 6-25).

Bei Kontrollmessungen, bei denen die Messspitze des Temperaturfühler nicht im Partikelbett, sondern in die Gasphase ragte, waren die gemessene Temperaturen in der Gasphase deutlich niedriger als bei Messungen mit der Fühlerspitze direkt im Partikelbett. Die Gasphasen-temperatur kann also nicht die wirkliche Temperatur am katalytisch aktiven Zentrum wiedergeben. Ähnliches gilt aber auch für die gemessene Temperatur im Partikelbett, da vom Messfühler nur wenige Partikel berührt werden und so nicht die Temperatur für das gesamte Partikelbett erfasst werden kann. Außerdem kommt es zwischen kleinem Partikel und großem Messfühler nur zu einem punktförmigen Kontakt, der für eine exakte Messung höchstwahrscheinlich unzureichend ist.

In industriellen Gasphasenprozessen werden vor Eintritt in den Gasphasenreaktor oft **Präpolymerisationen** unter milden Bedingungen eingesetzt, um eine bessere Kontrolle über die Partikelmorphologie zu erhalten, aber auch zur Vermeidung möglicher Partikel-überhitzungen im anschließenden Gasphasenreaktor. *KORHONEN* [52] schlägt eine Präpolymerisation im Rahmen von 0,1 bis 5 $g_{Polymer}/g_{CAT}$ zur Vermeidung von Überhitzungen vor. Diese Methode wurde auch in vorliegenden Fall getestet. Dazu wurde die Präpolymerisation auf 2 Arten - bei Raumtemperatur und 4,3 bar C_2 oder bei 80 °C und 2,3

bar C_2 – durchgeführt. In beiden Fällen ergaben sich nach Erhöhung des Drucks oder der Temperatur auf die Referenzbedingungen (4,3 bar C_2 und 80 °C) aber praktisch identische Aktivitäts-Zeit-Verläufe im Vergleich zu den Experimenten ohne Präpolymerisation. Man kann also davon ausgehen, dass die Präpolymerisation im vorliegenden Falle nicht zur Reduktion der Temperaturerhöhungen beigetragen hat.

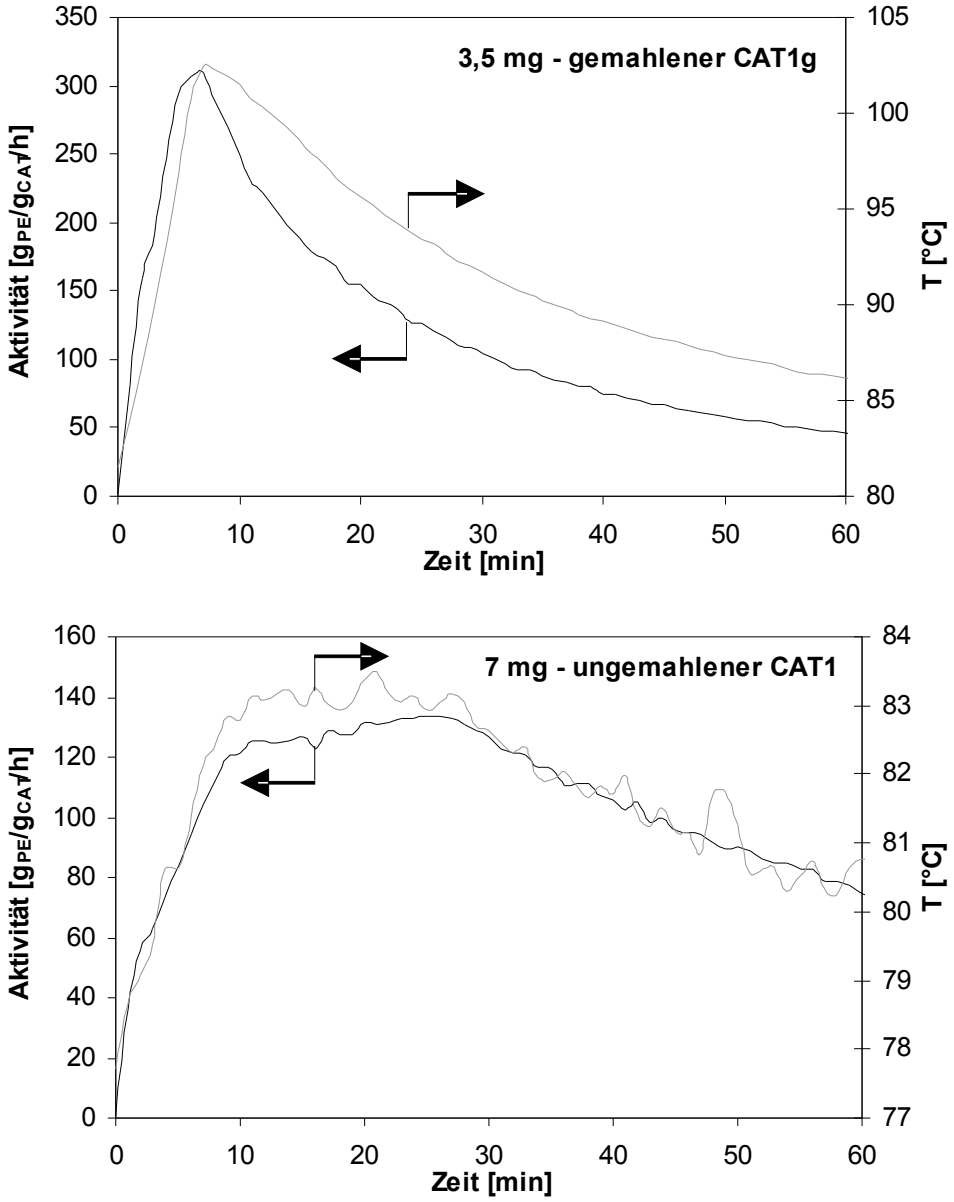


Abb. 6-25: *Gegenüberstellung der Aktivitäts- und Temperaturentwicklung des gemahlenen und des ungemahlenen CAT1 (jew. ein einzelnes Experiment). Polymerisation: Mit Topf, 4,3 bar C_2 und 80 °C.*

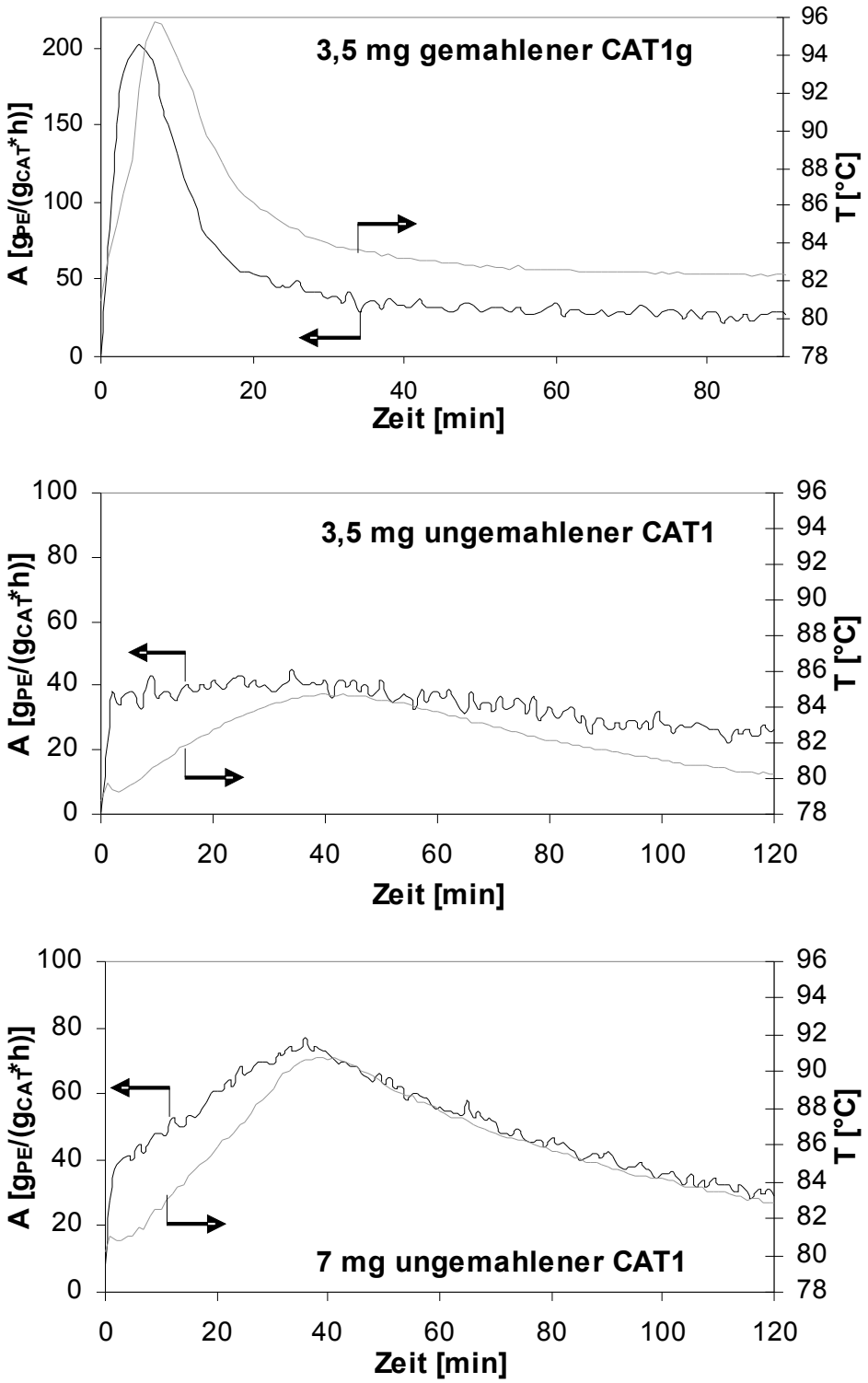


Abb. 6-26: *Vergleich der Aktivitäts- und Temperaturentwicklung des gemahlenen und des ungemahlenen Katalysators (jeweils ein Versuch). Polymerisation: Ohne Topf, 4,3 bar C_2 und 80°C.*

7 Berechnete Temperaturerhöhungen

7.1 Herleitung der Gleichungen

Zur Berechnung der Temperaturerhöhungen in den Partikeln wird auf die Vorgehensweise von *EBERSTEIN* zurückgegriffen, der stationäre Temperaturerhöhungen bei der Gasphasenpolymerisation von Butadien berechnet hat [23]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Wärmeentwicklung in den Partikeln direkt aus der experimentell gemessenen Aktivität ableitbar ist. Außerdem sind hier im Gegensatz zur Methode nach *PRATER* [72] keine Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum nötig, welche schwierig zu ermitteln sind (vgl. a. Kap.8).

Temperaturgradient im laminaren Grenzfilm um das Einzelpartikel :

Die bei der exothermen Polymerisation im Partikel erzeugte Wärme

$$\dot{Q}_{Chem,Part} = R_{Part} \cdot (-\Delta H) \tag{7.1}$$

wird an die das Partikel umgebende Gasphase abgegeben. Sie ist proportional der Austauschfläche F_{Part}, dem Temperaturgradienten zwischen Partikel und Gasphase sowie dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Partikel und Gasphase $\alpha_{Part,Gas}$:

$$\dot{Q}_{Kond,Part} = \alpha_{Part,Gas} \cdot F_{Part} (T_{Part} - T_{Gas}) \tag{7.2}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 7.1 und 7.2 ergibt sich ***im stationären Zustand*** folgende Beziehung für den Temperaturgradienten im Gasfilm um das Einzelpartikel:

$$\Delta T_{Part,Gas} = \frac{R_{Part} \cdot (-\Delta H)}{F_{Part} \cdot \alpha_{Part,Gas}} \quad \text{mit} \quad F_{Part} = \pi \cdot d_{Part}^2 \tag{7.3}$$

Die Enthalpie ΔH setzt sich aus der Reaktionsenthalpie (ΔH_R = -96,3 kJ/mol) und der Lösungsenthalpie (ΔH_S = -9,9 kJ/mol) zusammen (vgl. a. Kap.11.7).

Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Part,Gas}$ ist über die Partikel-Nusselt-Zahl

$$Nu_{Part} = \frac{\alpha_{Part,Gas} \cdot d_{Part}}{\lambda_{Gas}} \tag{7.4}$$

berechenbar. Sie entspricht dem Verhältnis von übergehender zu weitergeleiteter Wärme. Für den vorliegenden Fall eines sphärischen Partikels, dass in einem in Ruhe befindlichem Fluid weilt, nimmt $\boldsymbol{Nu_{Part}}$ **den unteren Grenzwert 2** an. Wird das Einzelpartikel von einem Fluid

umströmt, wird zusätzlich Wärme durch Konvektion übertragen, so dass der Wärmeübergangskoeffizient von Strömungsverhältnissen (Reynolds-Zahl *Re*) und Stoffwerten des Fluids (Prandtl-Zahl *Pr*) abhängt. In diesem Falle kann die Beziehung von *RANZ-MARSHALL* herangezogen werden:

$$Nu_{Part} = 2 + 0{,}6 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \tag{7.5}$$

Aus der Polymerisationsaktivität des Partikels A_{Part} und der Molzahl aktiver Zentren im Partikel $n_{Zr,Part}$ lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Partikel R_{Part} berechnen:

$$R_{Part} = A_{Part} \cdot n_{Zr,Part} \qquad \left[\frac{mol_{C_2}}{s}\right] \tag{7.6}$$

Die Aktivität des einzelnen Partikels ist aus der experimentell ermittelten Bruttopolymerisationsaktivität *A* ableitbar, wenn berücksichtigt wird, dass die Polymermasse der Masse des umgesetzten Monomers entspricht ($m_{PE} = m_{C_2}$):

$$A_{Part} = \frac{A \cdot M_{Zr}}{3600 \cdot M_M \cdot X_{Zr}} \qquad \left[\frac{mol_{C_2}}{mol_{Zr} \cdot s}\right] \tag{7.7}$$

Die höchste Temperaturerhöhung ist zu erwarten, wenn sich im Partikel alle vorhandenen Metallocenspezies an der Polymerisation aktiv beteiligen (Katalysatoreffektivität $\eta = 1$). Die Zahl der aktiven Zentren im betrachteten polymerisierenden Partikel ist in diesem Fall direkt aus der Katalysatorbeladung X_{Zr} herleitbar:

$$n_{Zr,Part} = n_{Zr,CAT} = \frac{1000 \cdot \pi \cdot X_{Zr} \cdot d_{CAT}^3 \cdot \rho_{CAT}}{6 \cdot M_{Zr}} \tag{7.8}$$

Durch Kombination der Gleichungen 7.6, 7.7 und 7.8 bestimmt sich damit die Polymerisationsgeschwindigkeit innerhalb eines einzelnen Partikels zu:

$$R_{Part} = \frac{A \cdot \pi \cdot d_{CAT}^3 \cdot \rho_{CAT}}{21{,}6 \cdot M_M} \tag{7.9}$$

Mit Hilfe der Gleichungen 7.3, 7.4 und 7.9 lässt sich schließlich der Temperaturgradient im Gasfilm um das sphärische, nichtagglomerierte Einzelpartikel berechnen:

$$\boxed{\Delta T_{Part,Gas} = \frac{R_{Part} \cdot (-\Delta H)}{\pi \cdot d_{Part} \cdot \lambda_{Gas} \cdot Nu_{Part}}} \tag{7.10}$$

Temperaturgradient im reagierenden Einzelpartikel :

Als weiterer wichtiger Aspekt zur Abschätzung des Einflusses von Wärmetransporteffekten für die Gasphasenpolymerisation in ruhenden Katalysator-/Polymerpartikeln gilt die Temperaturerhöhung innerhalb des Partikels selbst. Eine einfache Abschätzung des sich innerhalb des Partikels einstellenden Temperaturgradienten kann über die Biot-Zahl

$$Bi = \frac{L\,\alpha_a}{\lambda_i} \tag{7.11}$$

erfolgen. Sie kann als Verhältnis zweier hintereinander geschalteter Wärmeübergangswiderstände betrachtet werden und stellt in diesem Falle das Verhältnis von äußerem Wärmeübergang zu innerer Wärmeleitung im Partikel dar. Wird auch hier für die Partikel-Nusselt-Zahl der untere Grenzwert 2 eingesetzt und als charakteristische Länge L für den Wärmetransport der Partikeldurchmesser d_{Part} berücksichtigt ergibt sich für die Bi-Zahl:

$$\boxed{Bi = \frac{\alpha_{Part,Gas} \cdot d_{Part}}{\lambda_{Polymer}} = \frac{2 \cdot \lambda_{Gas}}{\lambda_{Polymer}} \quad \text{für } Nu = 2 \text{ und } L = d_{Part}} \tag{7.12}$$

Temperaturgradient im reagierenden Agglomerat :

Die bisherigen Überlegungen gelten nur für nichtagglomerierte EINZELPARTIKEL. Auf Grund der starken Neigung der untersuchten Katalysatoren zur Agglomeration kann man jedoch nicht von freien, einzelnen Partikeln im Reaktor ausgehen. Zudem handelt es sich hier um ruhende Partikel, die nicht unter Einwirkung eines Rührers vermischt und getrennt werden können und sich während der Polymerisation durch Expansion zwangsweise annähern müssen. Betrachtet man aber ein Partikelagglomerat, so erhöht sich darin die während der Polymerisation ständig freigesetzte Reaktionswärme stärker als die äußere Austauschfläche (vgl. Abb. 7-1) und man muss mit höheren Temperaturgradienten im Gasfilm rechnen.

Die im Agglomerat freigesetzte Wärme lässt sich über die Partikelanzahl aus der Wärme der einzelnen Partikel berechnen:

$$\dot{Q}_{Chem,Agglo} = N_{Agglo} \cdot \dot{Q}_{Chem,Part} \tag{7.13}$$

Unter der stark vereinfachten Annahme, dass sich sphärische Agglomerate mit einer Porosität ε_{Agglo} bilden, ergibt sich für deren Partikelgröße:

$$d_{Agglo} = d_{Part} \cdot \sqrt[3]{\frac{N_{Agglo}}{(1-\epsilon_{Agglo})}} \tag{7.14}$$

Zur Anpassung von Gleichung 7.10 für ein Agglomerat muss nur $\dot{Q}_{Chem,Part}$ durch $\dot{Q}_{Chem,Agglo}$ sowie d_{Part} durch d_{Agglo} substituiert werden. Die Beziehung für den sich einstellenden Temperaturgradienten im Partikelagglomerat mit vorgegebener Partikelanzahl ergibt sich damit zu:

$$\Delta T_{Agglo,Gas} = \frac{R_{Part} \cdot (-\Delta H) \cdot \sqrt[3]{(1-\epsilon_{Agglo})} \cdot N_{Agglo}^{(2/3)}}{\pi \cdot d_{Part} \cdot \lambda_{Gas} \cdot Nu_{Part}} \qquad (7.15)$$

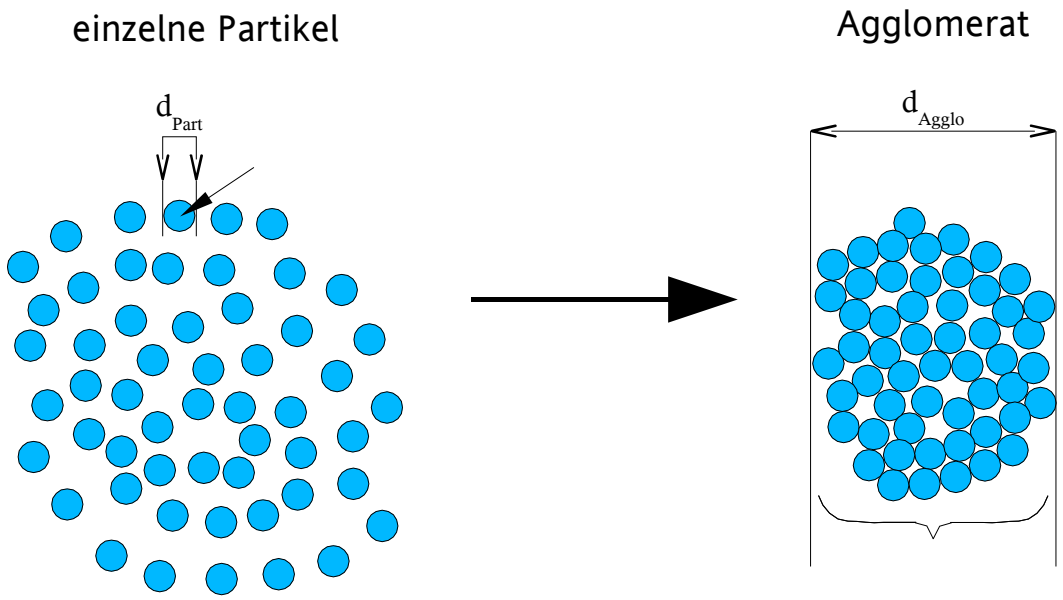


Abb. 7-1: *Änderung des zu betrachtenden Durchmessers und der entstehenden Wärme bei Übergang von einzelnen Partikeln zum Partikelagglomerat.*

7.2 Theoretische Analyse

Die Aktivität hängt direkt von der Molzahl aktiver Zentren ab. Als Extremfall wurden die Temperaturerhöhungen für Partikel berechnet, in denen ***alle*** Metallocenspezies im Partikel aktiv sind (vgl. Gl. 7.8). Diese Abschätzungen gelten für den stationären Zustand und berücksichtigen nicht die Selbstbeschleunigung der Reaktion durch die Temperatur. Vier theoretische Fälle wurden betrachtet:

1. Ein einzelnes, wachsendes Partikel
2. Ein wachsendes Partikelagglomerat
3. Die Abhängigkeit der Zahl der Partikel im Katalysatorpartikelagglomerat
4. Der Effekt der Katalysatorpartikelgröße

1. Das wachsende Einzelpartikel :

Für die Entwicklung des Temperaturgradienten im Film um ein einzelnes Partikel wurden Polymerpartikel unterschiedlicher aber konstant bleibender Aktivität betrachtet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass diese aus Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser von 40 µm hervorgegangen sind. Durch steigende Partikeldurchmesser wurde ein Partikelwachstum *simuliert*. Die Molzahl aktiver Zentren wurde für die Katalysatorpartikel berechnet und für die größeren Partikel konstant gehalten. Dadurch blieben sowohl die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch die in den Partikeln erzeugte Wärme über alle Partikelgrößen konstant. Die Entwicklung des Temperaturgradienten im Gasfilm um das Einzelpartikel ergab sich daher nur aus dem Anstieg des Partikeldurchmessers. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 7-2 jeweils für verschiedene momentane Bruttopolymerisationsaktivitäten dargestellt.

Es zeigte sich, dass der Gradient im Gasfilm mit der Partikelgröße abnimmt, weil sich die Wärmeaustauschfläche erhöht. Bei Betrachtung der Abhängigkeiten der Fläche F_{Part} sowie des Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_{Part,Gas}$ vom Partikeldurchmesser d_{Part} ergibt sich für den betrachteten Fall eine antiproportionale Abhängigkeit des Gradienten vom Partikeldurchmesser. Bei konstanter Aktivität sind die stärksten Temperaturerhöhungen also gerade zu Beginn der Polymerisation im kleinen Katalysatorpartikel zu erwarten. Doch auch bei hohen Aktivitäten steigt der **Gradient in dem das Einzelpartikel umgebenden Gasfilm nicht über 2 K**.

Für den **Temperaturgradient im inneren des Polymerpartikels** berechnet sich über Gl. 7.12 mit λ_{Gas}=0,0282 W/(m K) und $\lambda_{Polymer}$=0,35 W/(m K) eine **Biot-Zahl von 0,16**. Damit ist die innere Wärmeleitung etwa 6 mal so hoch wie der äußere Wärmeübergang. Der Hauptwiderstand des Wärmetransports liegt eindeutig bei der Wärmeübertragung vom Partikel in die Gasphase. Man kann also von einem **nahezu temperaturgradientfreien Partikel** ausgehen.

2. Ein Agglomerat wachsender Polymerpartikel :

In diesem Falle wird ein Agglomerat aus 600 einzelnen Katalysatorpartikeln von 40 µm Durchmesser betrachtet. Ein solches Agglomerat hätte einen Durchmesser d_{Agglo} = 425 µm. Auch hier wird ein Wachstum über steigende Einzelpartikeldurchmesser simuliert und die Molzahl der aktiven Zentren sowie die Bruttopolymerisationsaktivität konstant gehalten.

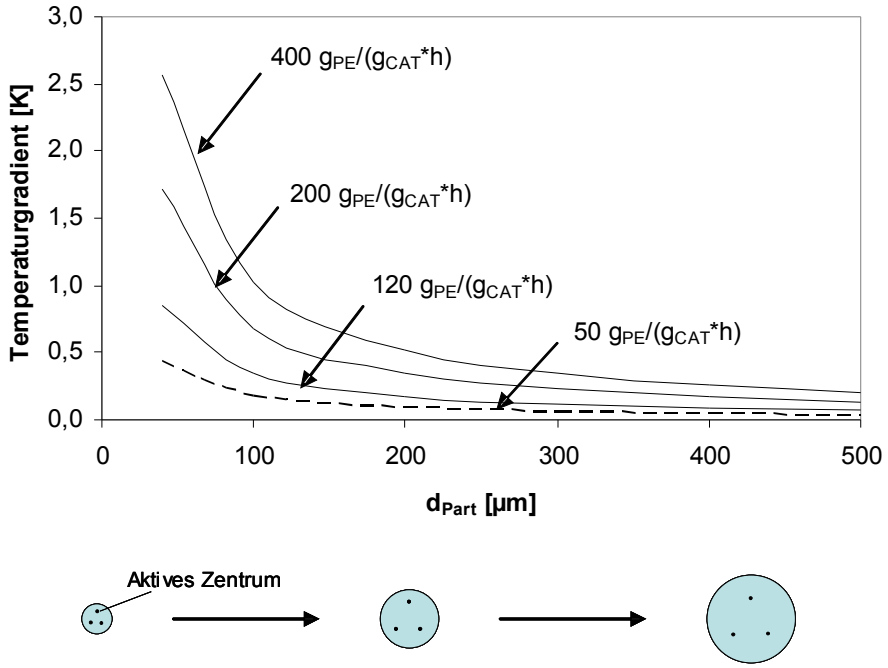


Abb. 7-2: *Temperaturgradienten im Gasfilm um ein einzelnes, wachsendes Polymerpartikel in Abhängigkeit vom aktuellen Partikeldurchmesser für verschiedene Bruttopolymerisationsaktivitäten. Parameter: d_{CAT} = 0,00004 m; $n_{Zr,Part} = n_{Zr,CAT}$ = const; ρ_{CAT} = 872 kg/m³; X_{Zr} = 0,0018 kg_{Zr}/kg_{CAT}; M_{Zr} = 91,22 g/mol; ΔH = -103500 J/mol; Nu_{Part} = 2; λ_{Gas} = 0,0282 J/(s·m·K) für 80 °C und 4,5 bar C_2 [16];*

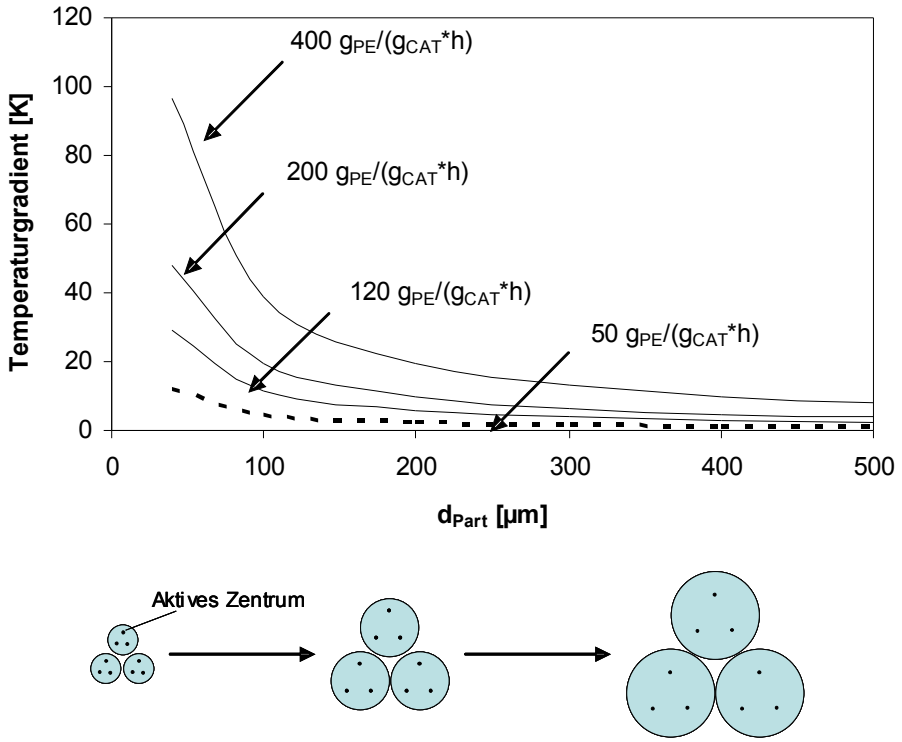


Abb. 7-3: *Temperaturgradienten im Gasfilm um ein Agglomerat wachsender Polymerpartikel in Abhängigkeit vom aktuellen Einzelpartikeldurchmesser für verschiedene Bruttopolymerisationsaktivitäten. Parameter: N_{Agglo} = 600 und ε_{Agglo} = 0,5; sonst identisch mit dem Parametersatz des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).*

Wie Abb. 7-3 zeigt, berechnet sich für das Agglomerat eine analoge Entwicklung des Gradienten im Gasfilm mit wachsendem Einzelpartikeldurchmesser wie in einem einzelnen Partikel - allerdings auf weit höherem Niveau. Im betrachteten Fall eines recht großen Agglomerats aus 600 Katalysatorpartikeln ergibt sich bei hohen Bruttopolymerisationsaktivitäten ($\geq$ 200 $g_{PE}/(g_{CAT}\cdot h)$) eine entsprechend hohe Temperaturerhöhung von über 50 K. Im realen Fall werden jedoch zu Beginn der Polymerisation keine so hohen Aktivitäten erreicht, da noch nicht alle aktiven Zentren freigesetzt worden sind. Die realen Temperaturerhöhungen sind also kleiner einzuschätzen. Die Werte zu Beginn der Kurve bei 50 gPE/(gCAT·h) spiegeln diesen Fall noch am ehesten dar.

3. Einfluss der Partikelzahl im Agglomerat aus Katalysatorpartikeln :

Neben der Größe der Partikel im Agglomerat ist auch die Anzahl der darin enthaltenen Partikel ein entscheidender Faktor für die Berechnung der resultierenden Temperaturerhöhungen. Um diesen Einfluss abzuschätzen, wurde ein Agglomerat aus Katalysatorpartikeln betrachtet, da hier die zu erwartenden Temperaturerhöhungen am größten sind (vgl. o.). Ein Wachstum der Partikel fand nicht statt und nur die Zahl der Katalysatorpartikel wurde variiert. Die mit der Partikelzahl steigende Molzahl an aktiven Zentren berechnete sich aus der Summe der Einzelpartikel und deren Größe von 40 µm.

Die resultierenden Temperaturerhöhungen im Film zwischen Agglomerat und Gasphase sind für verschiedene Polymerisationsaktivitäten gegen die Anzahl der Subpartikel N_{Agglo} in Abb. 7-4 aufgetragen. Auch die Entwicklung der Agglomeratpartikelgröße d_{Agglo} ist dort dargestellt. Aus der Abschätzung geht hervor, dass bei Vorliegen von Katalysatorpartikelagglomeraten mit erheblichen Temperaturgradienten zu rechnen ist. Aufgrund der steigenden Anzahl aktiver Zentren nimmt hier die Höhe des Gradienten mit der Anzahl der Partikel zu.

Bei Vorliegen eines Partikelwachstums jedoch ist mit zunehmender Partikelgröße wiederum ein Abfall zu erwarten (vgl. Abb. 7-3). Diese beiden gegensätzlichen Trends sind mit dafür verantwortlich, dass experimentell glockenförmige Temperaturverläufe und auch bei hohen Aktivitäten nur weitaus geringere Temperaturerhöhungen bis maximal 22 °C ermittelt werden konnten. Ein weiterer Grund für die moderaten experimentellen Temperaturerhöhungen ist die Freisetzung aktiver Zentren durch langsame Fragmentierung des Trägers. Außerdem kann die Temperaturmessung in der Gasphase oder im Partikelbett die wahren Temperaturerhöhungen des Partikels nicht effektiv erfassen.

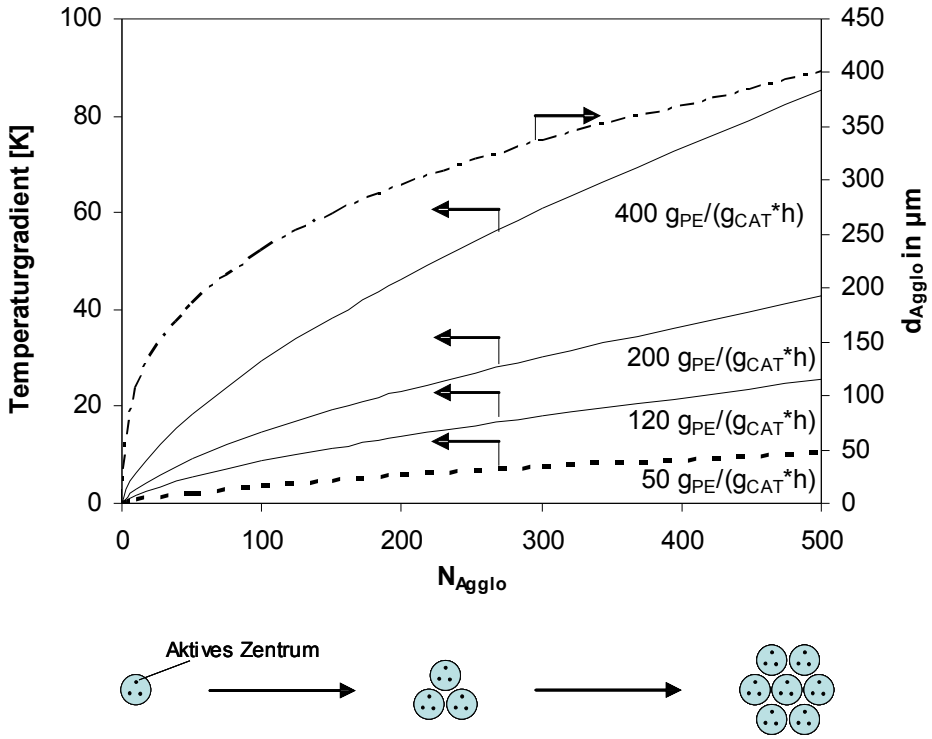


Abb. 7-4: *Temperaturgradienten im Gasfilm um ein Katalysatorpartikelagglomerat in Abhängigkeit von der Partikelanzahl im Agglomerat und der Polymerisationsaktivität. Parameter: d_{CAT} = 0,00004 m; $n_{Zr,Agglo} = N_{Agglo} \cdot n_{Zr,CAT}$; ε_{Agglo} = 0,5; sonst identisch mit dem Parametersatz des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).*

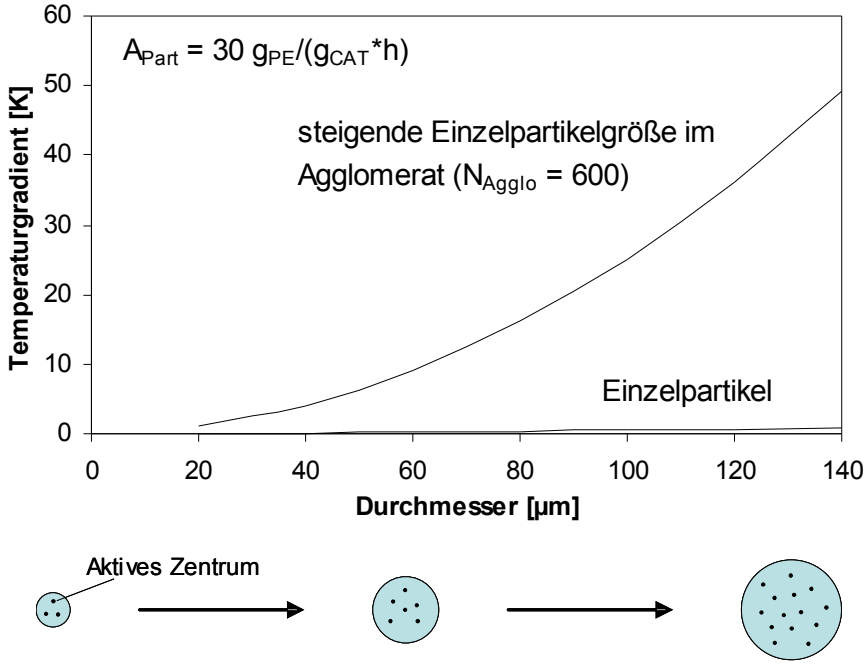


Abb. 7-5: *Temperaturgradienten im Gasfilm um ein einzelnes Katalysatorpartikel bzw. um ein Agglomerat aus 600 Einzelpartikeln bei Betrachtung unterschiedlicher Katalysatordurchmesser. Parameter: Identisch mit dem Parametersatz des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).*

4. Einfluss der Katalysatorpartikelgröße :

Für die Abhängigkeit von der **Katalysatorpartikelgröße** sollten unterschiedlich große Katalysatorpartikel bei identischer, momentaner Bruttopolymerisationsaktivität (30 g_{PE}/(g_{CAT}·h)) betrachtet werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abb. 7-5 dargestellt. Wie erwartet nimmt der Temperaturgradient im Film mit steigendem Katalysatorpartikeldurchmesser zu, da mit steigendem Katalysatorpartikeldurchmesser auch die Molzahl der in den Partikeln enthaltenen aktiven Zentren zunimmt. Für das Agglomerat mit 600 Katalysatorpartikeln ergibt sich bei Katalysatorpartikeln über 100 µm schon Gradienten von über 25 K.

Der überproportionale Anstieg des Gradienten lässt sich über die höhere Molzahl der aktiven Zentren in den größeren Partikeln erklären ($n_{Zr,CAT} \sim d_{CAT}^3$ Gl. 7.8). Deren Anstieg ist stärker als der der Oberfläche ($F_{Part} \sim d_{CAT}^2$) und des Wärmeübergangskoeffizienten ($\alpha_{Part,Gas} \sim 1/d_{CAT}$). Letztlich ergibt sich eine quadratische Proportionalität des Gradienten vom Katalysatorpartikeldurchmesser (vgl. Gl. 7.3, 7.4, und 7.9).

Generell sind Temperaturerhöhungen auch bei niedrigen Aktivitäten von 30 g_{PE}/(g_{Cat} h), wie sie bei 80 °C unter 2,3 bar Ethylenpartialdruck resultierten, nicht auszuschließen. In Kap 11.8 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen für wachsende Partikel in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers und der Anzahl der Partikel im Agglomerat dargestellt. Für Katalysatordurchmesser von 40 µm berechnet sich für Partikelzahlen im Agglomerat von 100 bis 1000 noch ein Temperaturgradient im Gasfilm von ca. 2 bis 10 K. Bei 80 µm liegen die Temperaturerhöhungen schon weit höher zwischen 10 und 40 K. In beiden Fällen jedoch nimmt der Gradient mit wachsendem Partikeldurchmesser wieder schnell ab.

7.3 Berücksichtigung experimenteller Daten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch das Wachstumsverhalten von einzelnen Partikeln mit Hilfe der Videomikroskopie während der Gasphasenpolymerisation untersucht (s. Kap. 3.7, S. 56). Diese Daten können mit den Aktivitäts-Zeit-Verläufen der kinetischen Untersuchungen kombiniert werden. So ist zu bestimmten Zeitpunkten der Polymerisation das Volumen der Partikel über die bekannten Volumenwachstumsfaktoren (*VGF*) berechenbar. In Kombination mit den zu diesen Zeitpunkten gemessenen momentanen Polymerisationsaktivitäten (*A*) sind

somit realistischere Temperatur-Zeit-Verläufe für die einzelnen Partikel unter experimentellen Bedingungen erhältlich.

Die **Aktivität** zu den betrachteten Zeitpunkten wurde direkt den Aktivitäts-Zeit-Verläufen (s. Abb. 6-18) entnommen. Die hier verwendeten **Volumenwachstumsfaktoren** wurden als Mittelwerte den Daten der videomikroskopischen Experimente bei 2,3 bar C2 entnommen (s. Kap. 6.1). Für Monomerdrücke von 4,3 bar wurde auf die Daten von *ABBOUD* zurückgegriffen, der mit CAT1 im selben Reaktorsystem unter vergleichbaren Versuchsbedingungen arbeitete [1], auch wenn seine Volumenwachstumsfaktoren im Vergleich zu denen für niedrige Monomerdrücke etwas klein erscheinen.

Neben diesen experimentell gesicherten Daten mussten weitere Annahmen gemacht werden: Wie in Kap. 7.2 wurden für die Katalysatorpartikelgröße $d_{Part} = 40\ \mu m$ und die Agglomeratporosität $\varepsilon_{Agglo} = 0{,}5$ angenommen. Die Zahl der Partikel im Agglomerat N_{Agglo} wurde zwischen 200 und 600 variiert. Da keine quantitativen Beziehungen für die Entwicklung der Zahl der aktiven Zentren (Fragmentierung, Deaktivierung) vorliegen wurde als Extremwert wieder eine konstant bleibende Anzahl aktiver Zentren, ausgehend von der gesamten Beladung des Katalysators ($n_{Zr(t)} = n_{Zr,CAT} = const$) angenommen. Eine sich verändernde Zahl der aktiven Zentren ist aber über die experimentelle Aktivitäts-Zeit-Kurve in der Berechnung berücksichtigt.

Einen Überblick über die verwendeten Daten und die Ergebnisse der Berechnungen geben Tab. 7-1 und die Abbildungen 7-6 und 7-7. In letzteren sind neben der momentanen Bruttopolymerisationsaktivität die resultierenden Durchmesser und Temperaturerhöhungen im Gasfilm für das Einzelpartikel sowie ein Agglomerat aus 600 Partikeln dargestellt.

Wie in den zuvor durchgeführten theoretischen Analysen sind die Temperaturgradienten der Einzelpartikel vernachlässigbar. Für die Agglomerate berechneten sich je nach Anzahl der Partikel maximale Temperaturgradient zwischen 2 und 9 K, also im Bereich experimentell gemessener Daten.

Tab. 7-1: *Stationäre Temperaturgradienten im Gasfilm um Einzelpartikel oder Agglomerate für verschiedene Agglomerationszahlen (N_{Agglo}) unter Einbeziehung experimenteller Daten (VGF, A). Parametersatz im Übrigen identisch mit dem des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).*

t [min]	A [$g_{PE}/g_{CAT}\cdot h$]	VGF [-]	d_{Part} [µm]	$\Delta T_{Part,Gas}$ [K]	d_{Agglo} [µm]	$\Delta T_{Part,Gas}$ [K]	d_{Agglo} [µm]	$\Delta T_{Part,Gas}$ [K]	d_{Agglo} [µm]	$\Delta T_{Part,Gas}$ [K]
			N_{Agglo} 1		N_{Agglo} 200		N_{Agglo} 400		N_{Agglo} 600	
2,3 bar C2										
0	0,0	1,0	40	0,000	295	0,00	371	0,00	425	0,00
3	13,5	1,7	48	0,047	354	1,27	446	2,01	511	2,64
6	15,1	2,8	56	0,045	414	1,22	521	1,93	596	2,53
9	15,6	3,9	63	0,041	466	1,12	587	1,77	672	2,32
12	16,2	5,6	71	0,038	523	1,03	659	1,64	755	2,15
15	16,8	7,2	77	0,036	569	0,98	716	1,56	820	2,05
30	18,2	16,5	102	0,030	751	0,81	946	1,28	1082	1,68
45	16,9	26,5	119	0,024	878	0,64	1107	1,02	1267	1,33
60	15,9	36,7	133	0,020	980	0,54	1234	0,86	1413	1,12
4,3 bar C2										
0	0,0	1,0	40	0,000	295	0,00	371	0,00	425	0,00
5	51,7	3,0	58	0,149	425	4,05	536	6,43	613	8,43
10	71,4	7,0	77	0,155	564	4,22	710	6,70	813	8,77
15	87,5	14,0	96	0,151	710	4,10	895	6,51	1025	8,53
20	101,2	18,0	105	0,161	772	4,36	973	6,93	1114	9,08

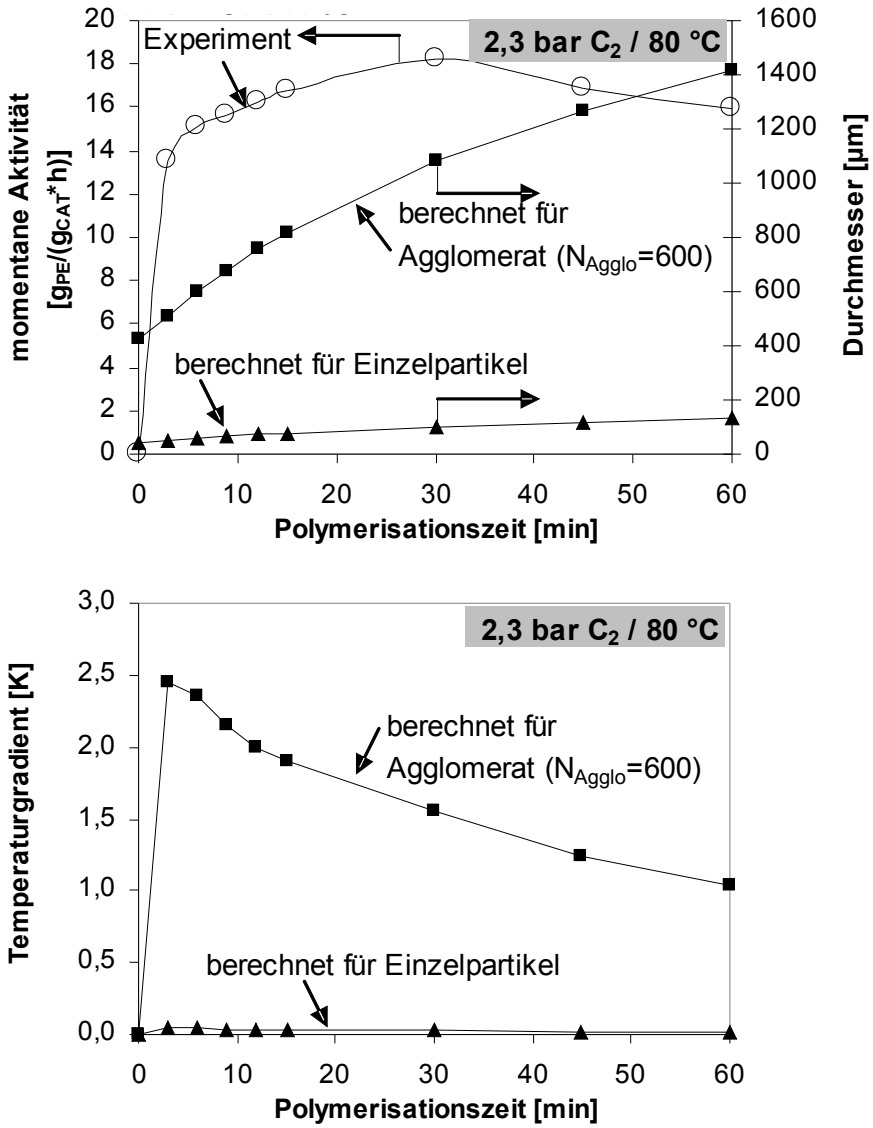


Abb. 7-6: Stationäre Temperaturgradienten im Gasfilm um Einzelpartikel oder Agglomerate unter Einbeziehung experimenteller Daten (VGF, A) bei niedrigem Monomerdruck. Parametersatz im Übrigen identisch mit dem des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).

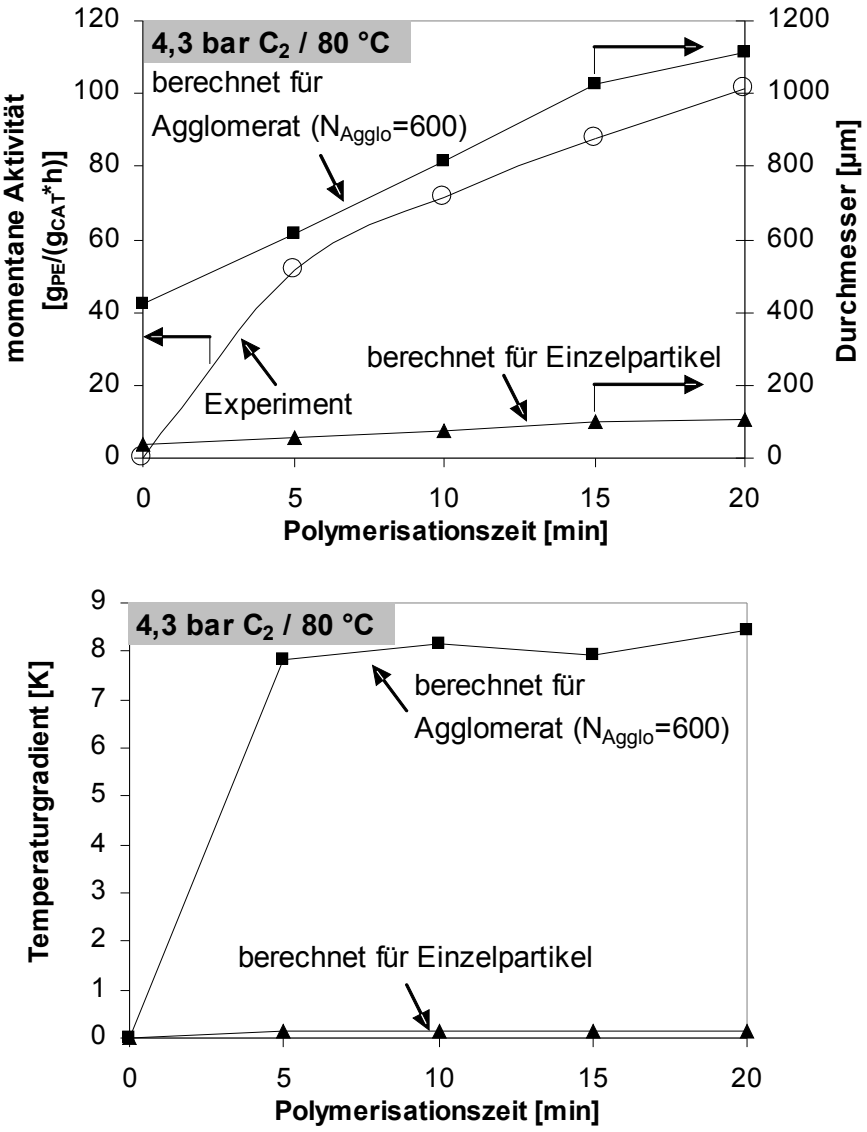


Abb. 7-7: Stationäre Temperaturgradienten im Gasfilm um Einzelpartikel oder Agglomerate unter Einbeziehung experimenteller Daten (VGF, A) bei hohem Monomerdruck. Parametersatz im Übrigen identisch mit dem des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).

8 Modellierung der Kinetik der Reaktion

Die Ergebnisse der videomikroskopischen und kinetischen Experimente zeigten, dass die Gasphasenpolymerisation im vorliegenden Fall von physikalischen Vorgängen beeinflusst wird, die es in einem mathematischen Modell zu berücksichtigen gilt. Eine solche Modellierung ist nahezu unmöglich. Aus diesem Grunde soll hier die Modellierung der Kinetik nur über ein **rein chemisches Modell** erfolgen. Zur Beschreibung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird auf ein formalkinetisches Modell zurückgegriffen, wie es von *BARTKE* [8] für die Beschreibung der Polymerisationsaktivität der Gasphasenpolymerisation von Butadien mit einem auf Neodym basierenden Ziegler-Katalysator genutzt wurde.

8.1 Reaktionsschema und Modellherleitung

Die in den kinetischen Untersuchungen festgestellten glockenförmigen Aktivitätsverläufe lassen sich in zwei Bereiche, einer mit Aktivierungs- und einer Deaktivierungsphase einteilen. Folgendeses Reaktionsschema wird angenommen:

Aktivierung	:	Zr	+	M	$\longrightarrow$	P_1*	(k_i)
Kettenwachstum	:	P_n*	+	M	$\longrightarrow$	P_{n+1}*	(k_p)
Deaktivierung	:	P_n*			$\longrightarrow$	P_n + $Zr^{\dagger}$	(k_d)

Der **Vorgang der Aktivierung**, der wahrscheinlich durch die Fragmentierung der Katalysatorpartikel verursacht wird (Freisetzung von aktiven Zentren P*), wird hier als chemische Reaktion formuliert. Weil in den kinetischen Experimenten eine Druckabhängigkeit der Aktivierungsgeschwindigkeit erkennbar ist (s. Kap. 6.3.2), wird für die Bildung aktiver Zentren eine Reaktion der Zirconocenspezies mit dem Monomer formuliert.

Die **Deaktivierungsphase** wird durch eine Reaktion 1. Ordnung formuliert. Da die Natur der Deaktivierung nicht genau bekannt ist, wird hier eine einfache Zerfallsreaktion von aktiven Zentren angenommen, die eine inaktive Polymerkette und eine inaktive Metallocenkomponente bildet.

Für das **Kettenwachstum** wird von einer Momomeraddition an einem aktiven Zentrum (P_n*) ausgegangen. In den Molmassenverteilungen von Polymerproben unterschiedlicher

Einzelexperimente (s. Kap. 11.5) sind keine Schultern oder bimodale Verteilungen in den GPC-Daten erkennbar, die auf das Vorhandensein von zwei Zentren unterschiedlicher Reaktivität hinweisen könnten. Für das Kettenwachstum wird eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Monomers und der wachsenden Polymerketten angenommen.

Übertragungsreaktionen werden nicht berücksichtigt, da sie keinen Einfluss auf die Zahl der aktiven Zentren und somit die Polymerisationsaktivität haben. Für Modellierungen der Molmassen jedoch müsste das Modell dann um Übertragungsreaktionen erweitert werden, da diese die Molmassen verkleinern. Ohne Übertragungsreaktionen würden die ermittelten Molmassen viel zu hoch abgeschätzt werden, doch im Rahmen dieser einfachen kinetischen Abschätzung steht die Anpassung der Aktivität im Vordergrund.

Durch Bilanzierung der Komponenten im reagierenden Partikel ergeben sich die Modellgleichungen. Vereinfachend werden keine Stofftransport- oder Temperatureffekte berücksichtigt. Daher wird für einen gegebenen Druck des Monomeren eine sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche, zeitlich konstante Monomerkonzentration im Polymerpartikel angenommen (vgl. Tab. 11-5, S. 165 im Anhang, Kap. 11.7):

$$c_M = c_{M,GGW} = konst \tag{8.1}$$

Der zeitliche Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch den zeitlichen Verlauf der Konzentration der aktiven Zentren bestimmt. Für den Übergangsmetallkomplex des Zirconiums ergibt sich nach dem Reaktionsschema folgende Gleichung:

$$\frac{d(c_{Zr} V_{Part})}{dt} = \frac{dn_{Zr}}{dt} = -k_i c_M c_{Zr} V_{Part} = -k_i c_M n_{Zr} \tag{8.2}$$

Während der Polymerisation steigt ständig das Reaktionsvolumen durch das Wachstum der Polymerpartikel. Daher nimmt die Konzentration an Metallocenkomponente im Reaktionsverlauf ständig ab. Dieser „Verdünnungseffekt“ wird durch Verwendung des Produkts aus Konzentration aktiver Zentren mit dem Partikelvolumen $c_{Zr} \cdot V_{Part}$, also der Stoffmenge n_{Zr}, berücksichtigt. Die Integration der obigen Gleichung ergibt:

$$n_{Zr} = n_{Zr}^0 \cdot \exp(-k_i c_M t) \tag{8.3}$$

Die Bilanz für die Stoffmenge wachsender Polymerketten (aktiver Zentren) ergibt sich an Hanf des Reaktionsschemas:

$$\frac{dn_{P*}}{dt} = k_i c_M n_{Zr} - k_d n_{P*} \tag{8.4}$$

Mit der Anfangsbedingung

$$n_{P*}^0 = 0 \tag{8.5}$$

lässt sich auch diese Bilanz für die Stoffmenge wachsender Polymerketten analytisch lösen und für die Zahl wachsender Polymerketten erhält man folgende Beziehung:

$$n_{p*} = \frac{k_i c_M n_{Zr}^0}{k_d - k_i c_M}\left[\exp(-k_i c_M t) - \exp(-k_d t)\right] \tag{8.6}$$

Diese Gleichung lässt sich mit der für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit

$$A = \frac{M_M k_p c_M n_{P*}}{n_{Zr}^0} \qquad \left[\frac{g_{\mathrm{PE}}}{mol_{Zr} \cdot s}\right] \tag{8.7}$$

kombinieren und in die verwendete Einheit überführen:

$$A = \frac{3600\, X_{Zr}}{M_{Zr}} \cdot \frac{M_M k_p k_i c_M^2}{k_d - k_i c_M}\left[\exp(-k_i c_M t) - \exp(-k_d t)\right] \qquad \left[\frac{g_{\mathrm{PE}}}{g_{\mathrm{Cat}} \cdot h}\right] \tag{8.8}$$

Mit Hilfe der Gl. 8.8 kann versucht werden, den Aktivitäts-Zeit-Verlauf der experimentellen Befunde durch Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten für die Aktivierung k_i, für das Kettenwachstum k_p und für die Deaktivierung k_d zu simulieren.

8.2 Simulation der Polymerisationsexperimente

In einer ersten Anpassung wurden die vollständigen Aktivitäts-Zeit-Verläufe der Polymerisationen mit 3,5 mg ungemahlenem CAT 1 bei 4,3 bar C_2 bei unterschiedlichen Temperaturen angepasst. Doch konnten anschließend mit den so ermittelten kinetischen Konstanten die Ergebnisse zur Druckabhängigkeit der Polymerisation nicht wiedergegeben werden, die simulierten Werte lagen viel zu hoch. Allerdings resultierten diese kinetischen Konstanten aus Anpassungen der Aktivitäts-Zeit-Kurven von Experimenten, in denen es zur

Überhitzung der reagierenden Partikel gekommen ist. Daher sind diese hohen Abweichungen erklärbar.

Um das Problem der Überhitzung von Partikeln weitestgehend zu minimieren und trotzdem eine Abschätzung der kinetischen Konstanten zu ermöglichen, wurden die Aktivitäts-Zeit-Verläufe bei unterschiedlichen Temperaturen nicht vollständig bis ins Aktivitätsmaximum angepasst. Zunächst wurden die kinetischen Konstanten für die Polymerisation bei **2,3 bar C_2 und 80 °C** angefittet (s. Abb. 8-2, oben), weil hier wegen der schwachen Polymerisationsaktivität über den gesamten Verlauf die geringsten Temperaturgradienten zu erwarten waren.

Nach Berechnung der Monomerkonzentration (vgl. Tab. 11-5, S. 165 im Anhang, Kap. 11.7) für die beiden höheren Drücke von **4,3 und 5,3 bar C_2 bei 80 °C** (s. Abb. 8-2, Mitte und unten) liefen hier die simulierten Werte in das Niveau der experimentellen Verläufe gegen Ende der Reaktionszeit von 240 Minuten. Dies macht Sinn, wenn man berücksichtigt, dass die gemessenen Temperaturerhöhungen im Partikelbett schon nach 60 bis 120 Minuten Polymerisationszeit abgeklungen waren (vgl. Kap. 6.4). Daher ist eine Abkühlung der Partikel auf die vorgegebene Polymerisationstemperatur nach 240 min Reaktionszeit als wahrscheinlich anzunehmen.

Schließlich erfolgte die Anpassung der Experimente bei **70 bzw. 80 °C und 4,3 bar C_2** (s. Abb. 8-3) unter Berücksichtigung der unter diesen Bedingungen abweichenden Monomerkonzentrationen an die experimentellen Werte. Dazu wurden die kinetischen Konstanten so verändert, dass die simulierten Werte mit denen der experimentellen Werte in ähnlicher Weise wie o. g. nur gegen Ende der Aktivitätskurven übereinstimmten. Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien sind in Tab. 8-1 zusammengefasst. Mit dem Modell sind auch die Experimente niedriger Aktivität, die ohne Topf durchgeführt wurden, gut beschreibbar (s. Abb. 8-1, alle übrigen Simulationen beziehen sich auf Experimente mit Topf).

Tab. 8-1: *Angepasste kinetische Parameter für die Polymerisationen mit 3,5 mg ungemahlenem CAT1 bei 70, 80 und 90 °C (jew. bei 4,3 bar C_2).*

	Aktivierung	***Kettenwachstum***	***Deaktivierung***
	k_i [l/(mol*s)]	***k_p [l/(mol*s]***	***k_d [1/s]***
70 °C	0,100	500	0,00004
80 °C	0,155	800	0,00008
90 °C	0,250	1400	0,00016
k_0	1,645E+06	6,325E+10	3,375E+06
E_A [J/mol]	47400	53300	71800

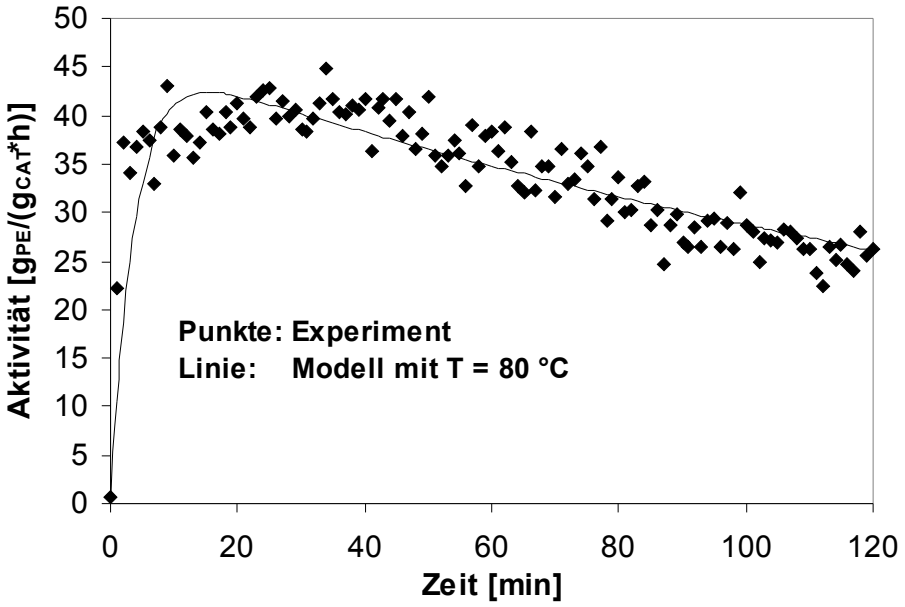


Abb. 8-1: *Simulation und Daten eines einzelnen Experiments ohne Verwendung des Topfs (Polymerisation bei 4,3 bar C_2, und 80 °C mit 3,5 mg ungemahlenem CAT1, vgl. Abb. 6-26, Mitte).*

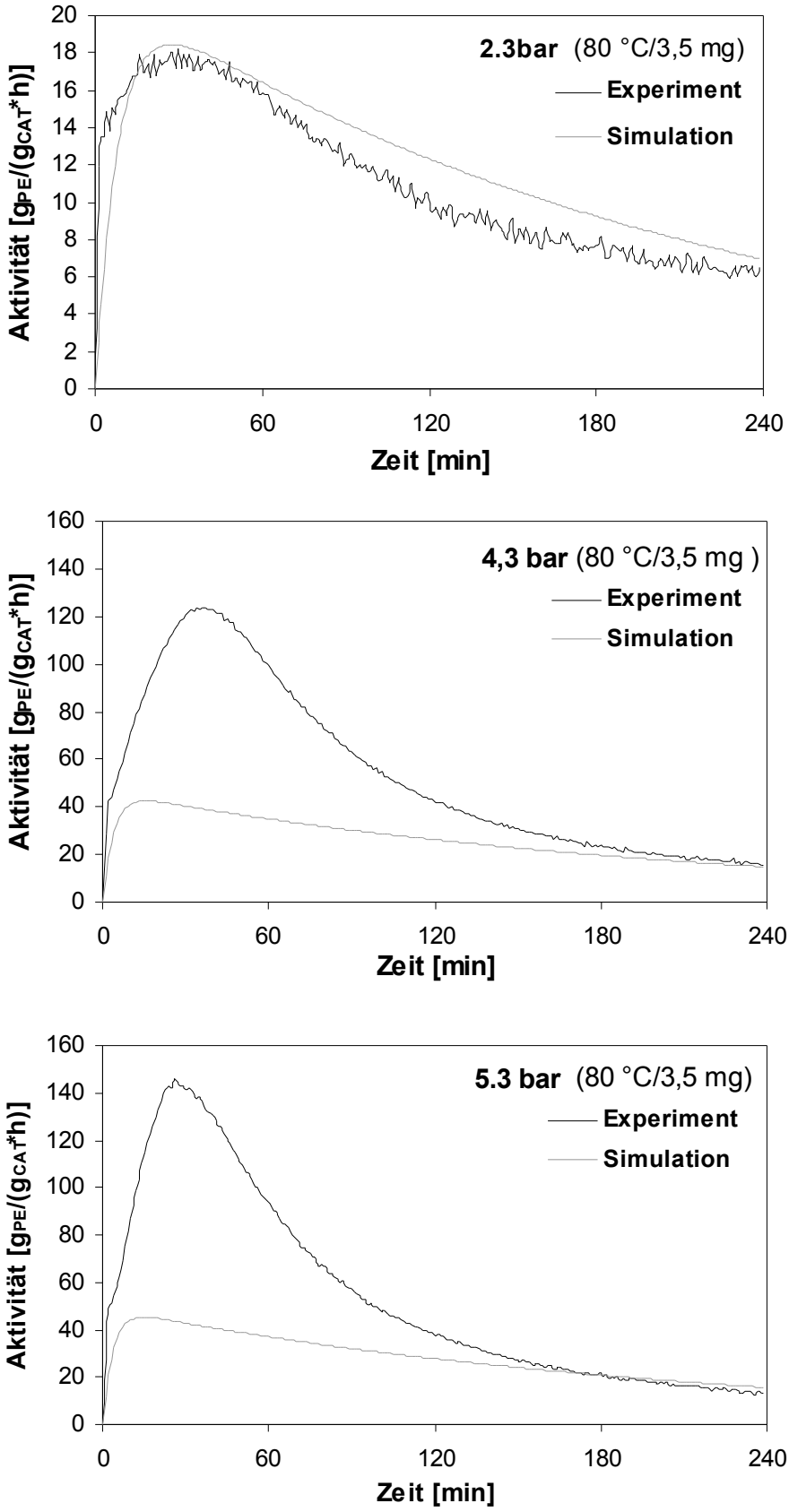


Abb. 8-2: *Experiment und Simulation bei Variation des Drucks mit dem ungemahlenem CAT1.*

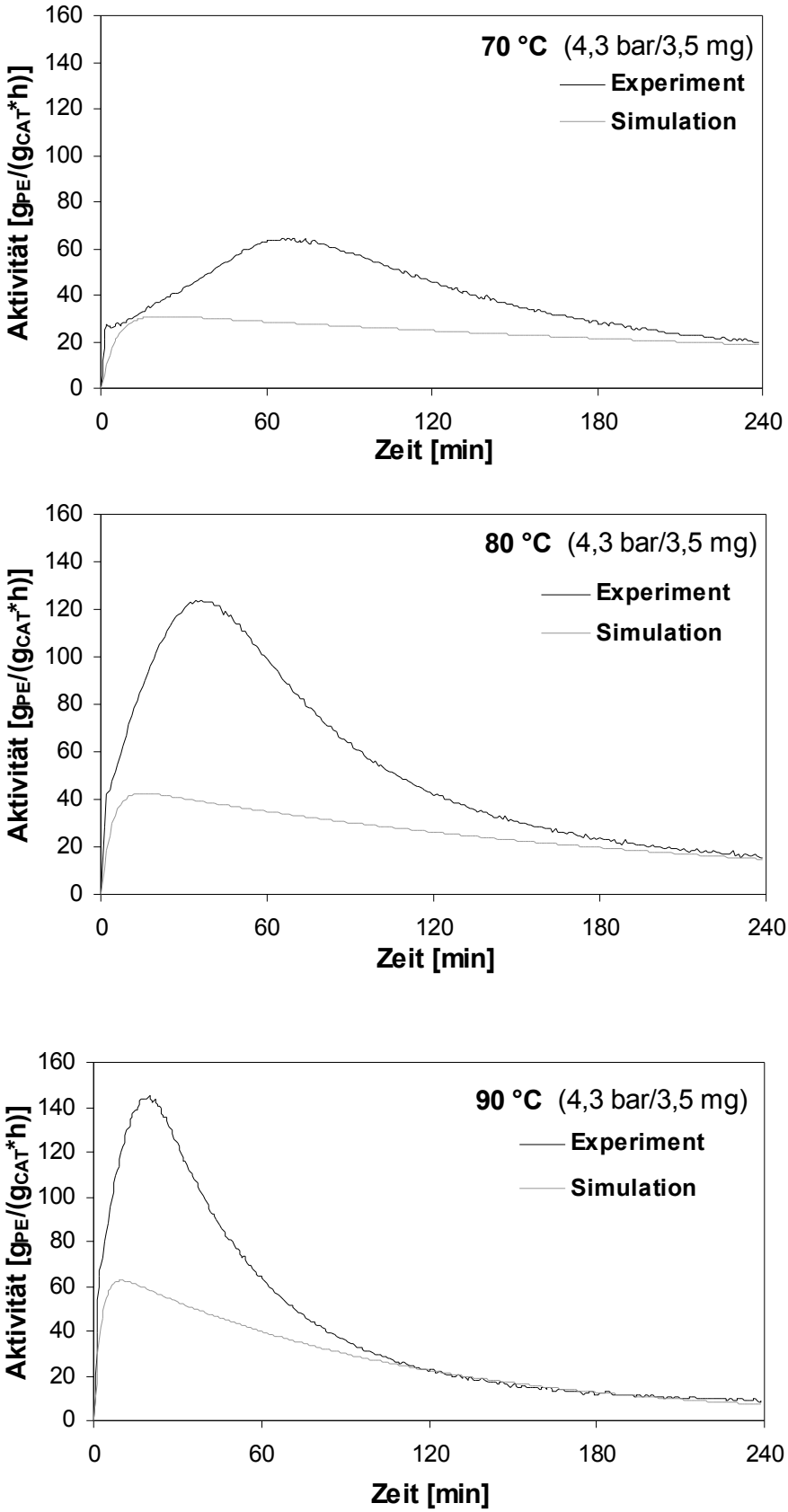


Abb. 8-3: *Experiment und Simulation bei Variation der Temperatur mit dem ungemahlenem CAT1.*

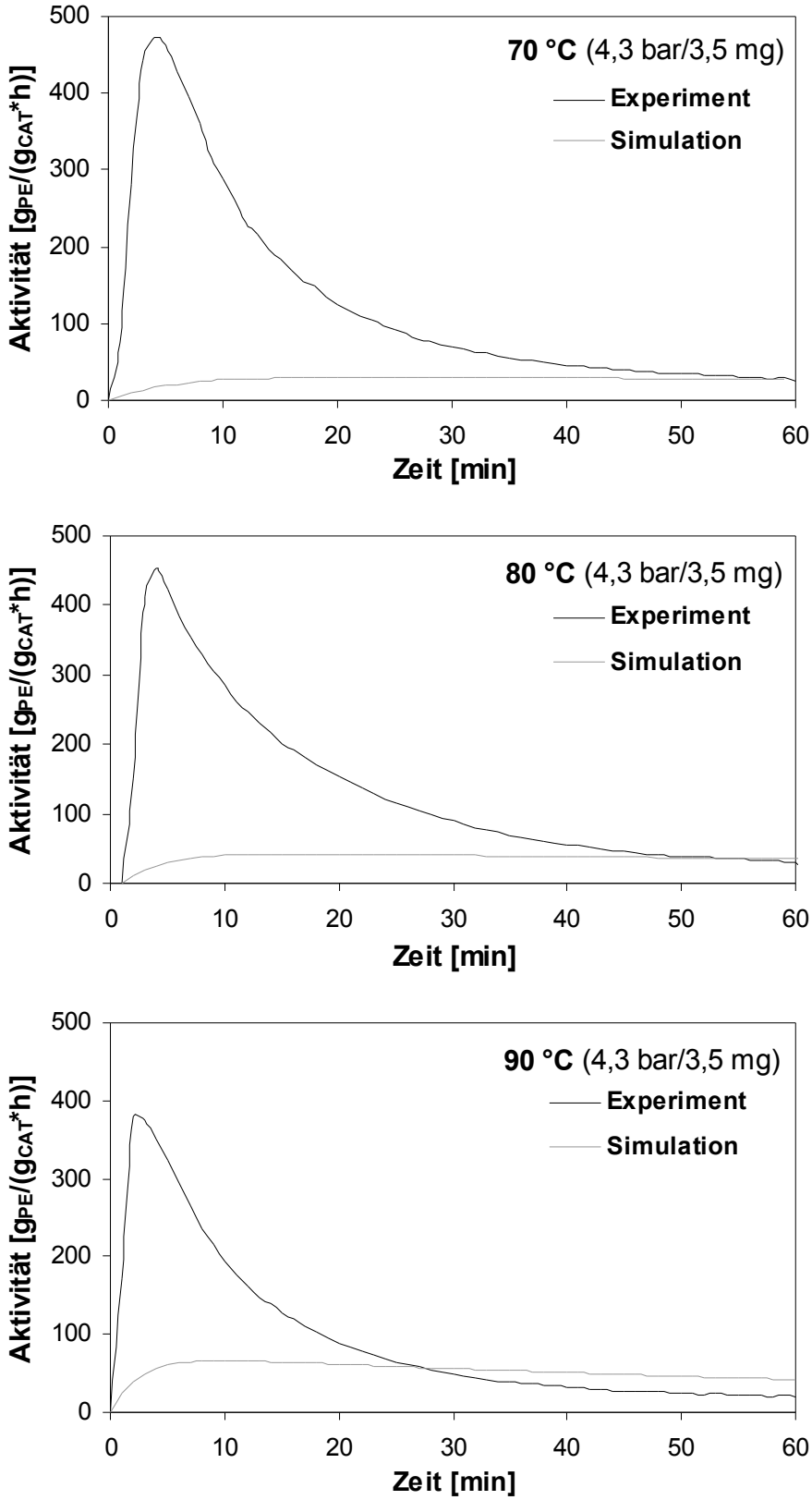


Abb. 8-4: *Experiment und Simulation bei Variation der Temperatur mit dem gemahlenem CAT1g.*

8.3 Berücksichtigung der Temperaturerhöhungen der Partikel

Im Folgenden wurde das chemische Modell erweitert, um experimentell gemessene Temperatur-Zeit-Verläufe zu implementieren. Hier wurde auf die Aktivitäts- und Temperatur-Daten des Experiments zurückgegriffen, dass unter vergleichbaren Bedingungen wie die Experimente des kinetischen Screenings stattfand (s. Abb. 6-25, unten):

- 7 mg ungemahlener CAT1
- 4,3 bar C2,
- 80 °C im Reaktormantel
- Verwendung des Topfs

Über einen Arrhenius-Ansatz wurden die kinetischen Konstanten k_i, k_p und k_d den experimentell ermittelten Temperaturen angepasst. Dazu wurden die Aktivierungsenergien genutzt, die in den zuvor durchgeführten Simulationen erhalten worden waren (s. Tab. 8-1). Des weiteren wurde auch die Löslichkeit des Monomers mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes (Literaturdaten, s. Anhang, Kap. 11.7) an die Temperatur angepasst.

In Abb. 8-5 sind die Ergebnisse der Simulation für ein Experiment des ungemahlenen Katalysators dargestellt. Es zeigte sich, dass die im Polymerbett **gemessenen** Temperaturen („T_{Exp}“) nicht ausreichten, um mit den zuvor ermittelten Aktivierungsenergien die experimentelle Bruttopolymerisationsaktivität („Experiment“) zu beschreiben. Die Werte („Modell mit T_{Exp}“) lagen nur geringfügig oberhalb der Werte der ursprünglichen Modellkurve („Modell mit T = 80 °C“). Umgekehrt konnte der Anfangsverlauf der experimentellen Aktivität („Modell mit T_{Simul}“) über eine Anpassung der Temperatur auf höherem Niveau („T_{Simul}“) gut beschrieben werden. Nach 10 Minuten jedoch war keine Anpassung der Daten mehr möglich, weder durch höhere noch niedrigere Temperaturen.

Auffällig ist auch das **Minimum** im simulierten Temperaturverlauf, dass nötig ist, die ersten zehn Minuten der Polymerisation exakt zu beschreiben. Für den gemahlenen Katalysator (ohne Abbildung) ergab sich ein identisches Bild: Schon vor dem experimentellen Maximum setzte die Desaktivierung ein und nur die ersten fünf Minuten konnten exakt wiedergegeben werden. Doch ein Minimum in der Temperaturentwicklung zu Beginn der Polymerisation war hier nicht mehr vorhanden.

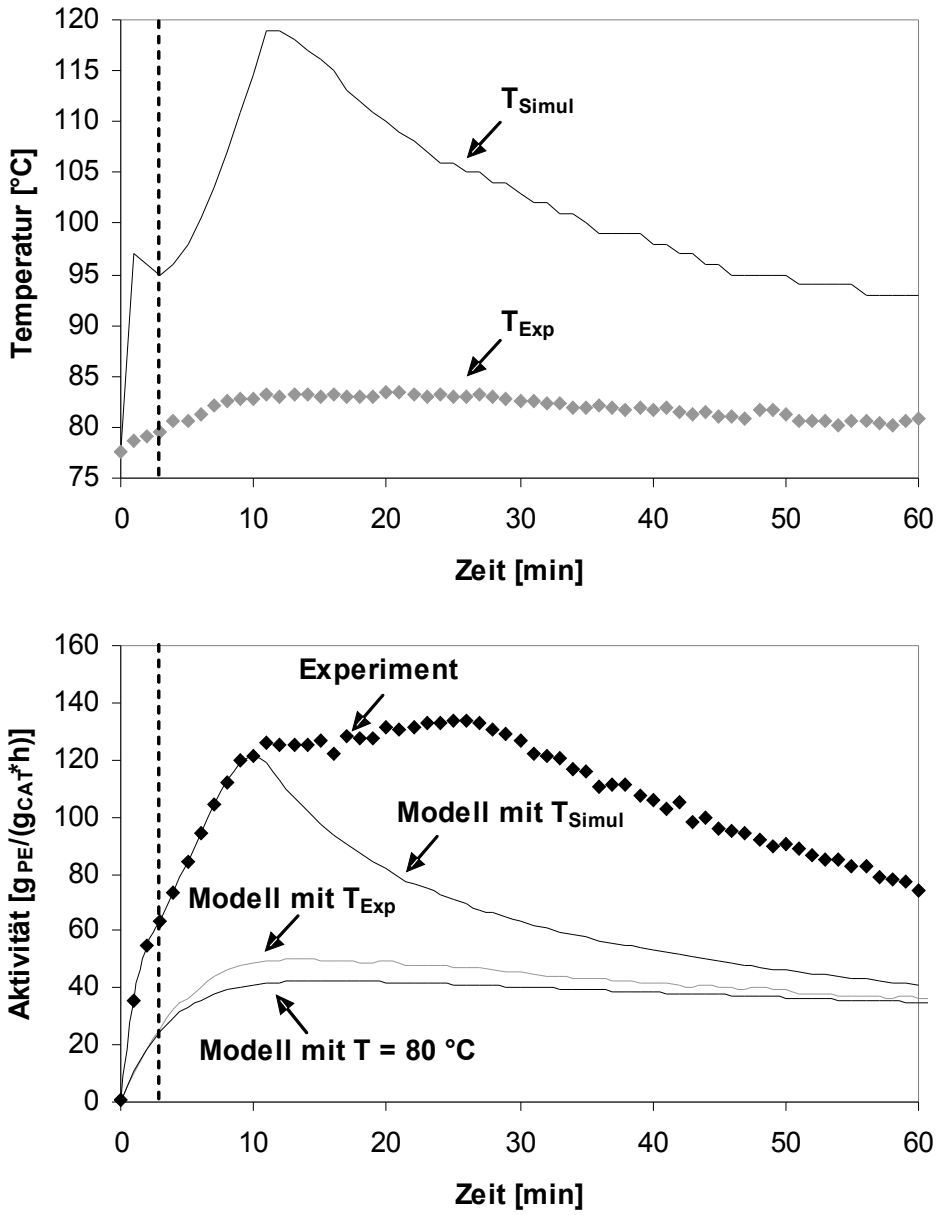


Abb. 8-5: Simulation der Bruttopolymerisationsaktivität eines Polymerisationsexperiments mit und ohne Berücksichtigung des experimentellen Temperatur-Zeit-Verlaufs (T_{Exp}), sowie Versuch einer Anpassung der Temperatur (T_{Simul}) an die experimentell ermittelte Aktivität.

9 Diskussion

9.1 Partikeluntersuchungen und Videomikroskopie

Wie in Kapitel 6.3 ausführlich beschrieben, zeichnen sich die untersuchten Metallocen-katalysatoren durch **glockenförmige Aktivitäts-Zeit-Kurven** aus. Dabei geht man im Allgemeinen davon aus, dass die Beschleunigung der Polymerisation (Aktivierungsphase) durch die Freisetzung von polymerisationsaktiven Zentren während der Zerkleinerung des Katalysatorträgers zu Beginn der Polymerisation herrührt. Man könnte davon ausgehen, dass im Aktivitätsmaximum die Fragmentierung abgeschlossen ist und alle aktiven Zentren an der Polymerisation teilnehmen. Doch erscheint im vorliegenden Fall trotz der hohen Polymerisationsaktivitäten der Zeitpunkt des Auftretens des Aktivitätsmaximums mit 20 bis 40 Minuten sehr spät im Vergleich zu den in der Literatur berichteten zeitlichen Verläufen der Fragmentierungsprozesse (vgl. Kap. 3.4.4, S. 36). Daher sollte das Fragmentierungsverhalten der Katalysatoren näher untersucht werden. Dazu wurde u. a. die **Videomikroskopie** genutzt, um das Partikelwachstum online zu verfolgen und anschließend die Schmelzen der gebildeten Polymerpartikel in Bezug auf Katalysatorfragmente zu untersuchen.

9.1.1 Fragmentierung des Katalysatorträgers :

Durch die **videomikroskopische Untersuchung der geschmolzenen Polymerpartikel** konnte die Fragmentierung des Katalysatorträgermaterials sichtbar gemacht werden. Dabei fand die Fragmentierung **nicht schlagartig** zu Beginn der Polymerisation statt, wie es bei $MgCl_2$-geträgerten Ziegler-Katalysatoren der Fall ist, sondern verlief kontinuierlich während der Polymerisation. Auch handelte es sich **nicht um einen von außen nach innen fortschreitenden Prozess,** wie es in dem REF-Modell (*Chiovetta*, vgl. S. 44) oder dem Particle-Growth-Modell der Arbeitsgruppe um *Fink* (vgl. S. 45) beschrieben wird. Vielmehr gingen die Brüche durch das gesamte Trägerkorn und es fand eine **sukzessive Zerkleinerung** in dann weiter fragmentierende Fragmente statt. Eine solche Fragmentierung wurde im IRSF-Modell von *Chiovetta et. al.* [26,27] (vgl. S. 46) beschrieben. Der entscheidende Unterschied zu *Chiovettas* Modellrechnungen liegt im vorliegendem Fall in dem Zeitrahmen, in dem die *Fragmentierung abgeschlossen* wird. Während nach Modellrechnungen von *Chiovetta et al.* die vollständige Fragmentierung bis zur Primärpartikelgröße (30 nm) nach spätestens vier Minuten abgeschlossen sein soll, liegt im vorliegenden Fall eine weitaus langsamere

Fragmentierung vor – und das bei annähernd vergleichbaren Reaktionsbedingungen und Polymerausbeuten (vgl. Tab. 9-1).

Tab. 9-1: *Vergleich der Modellrechnungen des IRSF-Modells mit den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung.*

	Katalysatoraktivität $g_{PE}/(g_{Cat} \cdot h)$	***Fragmentierungsdauer*** **min**
Vorliegende Arbeit	17	> 240
	75	>30
CHIOVETTA ET AL.*	1	66
	50	4
	10 000	0,01

*vgl. S. 46 und [26,27]

Die **Geschwindigkeit der Fragmentierung** des Trägermaterials wurde durch die Polymerisationsgeschwindigkeit beeinflusst und nahm bei höheren Monomerdrücken mit steigender Polymerisationsaktivität zu. Das wird zum einen bei Vergleich der Entwicklung der Fragmentgrößenverteilungen aus den videomikroskopischen Aufnahmen der Polymerschmelzen deutlich. Zum anderen konnte auch **indirekt** über die **DSC-Untersuchungen** ein langsamer, von den Polymerisationsbedingungen abhängiger Fragmentierungsprozess nachgewiesen werden (s. Kap. 5.7.3). Bei einem frühen Abschluss der Fragmentierungen hätten die normierten Kristallisationsgeschwindigkeitskonstanten in ein konstantes Niveau laufen müssen. Im Falle einer schlagartigen Fragmentierung hätten sie sich gar nicht ändern dürfen, da dann in jeder Probe praktisch identische Katalysatorfragmente hätten vorliegen müssen. Besonders deutlich wird das, wenn man die Konstanten für Partikel vergleicht, die trotz unterschiedlicher Polymerisationsbedingungen einen annähernd identischen Katalysatormassenanteil aufweisen (in Tab. 6-2 Fett markiert). Die Probe bei 10 min und 4,3 bar C_2 kristallisiert rund 4 mal schneller aus als die bei 30 min und 2,3 bar C_2. Tatsächlich hat die schneller kristallisierende Probe ein kleineres Maximum der Fragmentgrößenverteilung, wie aus den Untersuchungen der Schmelzmikroskopie direkt ersichtlich (s. Abb. 6-13.) Die Polymerproben von Experimenten bei 10 min und 4,3 bar C_2 hatten eine Fragmentgrößenverteilung bei ca. 10 µm, während die Proben bei 30 min und 2,3 bar C_2 ein deutlich höheres Maximum bei ca. 15 µm aufwiesen. Die mit fallender Fragmentgröße steigende Fragmentoberfläche beschleunigt somit deutlich die Bruttokristallisationsgeschwindigkeit.

9.1.2 Verhalten einzelner Katalysatorpartikel und Anteil inaktiver Partikel

In den während der Polymerisation durchgeführten Videomikroskopie-Experimenten wurde deutlich, dass bei allen drei Metallocenkatalysatoren nicht alle eingesetzten Katalysatorpartikel eine sichtbare Polymerisationsaktivität aufwiesen. Der Anteil inaktiver Katalysatorpartikel betrug zwischen 17 und 32 %. Außerdem war ein **unterschiedliches Wachstumsverhalten der Partikel** festzustellen, nicht alle aktiven Partikel wuchsen mit derselben Geschwindigkeit.

Das **unterschiedliche Polymerisationsverhalten** einzelner Partikel und der relativ hohe Anteil inaktiver Katalysatorpartikel können unterschiedliche Ursachen haben:

1. **Unterschiedliche Beladung** mit Metallocen-Aktivkomponente und/oder Aktivator der einzelnen Katalysatorpartikel.
2. **Inhomogenität des Katalysatorträgers** bezüglich seiner Porosität und mechanischen Festigkeit.
3. **morphologische Unterschiede (Porosität)** der wachsenden Polymerpartikel.

Katalysatorpartikel mit **unterschiedliche Beladungen** mit Metallocenspezies und/oder Aktivator können unterschiedliche Polymerisationsaktivitäten in den einzelnen Partikeln aufweisen. Zusätzlich können noch unterschiedlich stark ausgeprägte radiale Konzentrationsgradienten der Metallkomplexe im Partikel vorhanden sein. Ein weiterer, wichtigerer Aspekt sind strukturelle Unterschiede zwischen den einzelnen Partikeln. Die **mechanische Festigkeit** des Katalysatorkorns ist letztendlich ein wichtiger Faktor bei dessen Fragmentierung und damit bei der Aktivitätssteigerung durch Freisetzung aktiver Zentren innerhalb des Katalysators (vgl. Kap. 3.4.4). Außerdem können verschiedene Partikel eine unterschiedliche **Porosität** mit unterschiedlichen Hohlraumanteilen und **Wandstärken** aufweisen, die letztlich zu unterschiedlichen Fragmentierungs- und Wachstumsverhalten führen. Ebenso wie die Porosität des Katalysatorpartikels Einfluss auf die Aktivität hat, kann die entstehende **Polymerporosität** individueller Partikel in ihrem Wachstum unterschiedlich sein, was wiederum Einfluss auf den Massentransport des Monomers sowie dem Wärmetransport vom aktiven Zentrum zum Partikelrand hat (s.a. Kapitel 6.2.2 und 7). Schließlich liegt der Katalysator nicht nur in einer definierten Korngröße, sondern innerhalb einer **Korngrößenverteilung** vor. Daher können alle genannten Effekte verschieden stark ausgeprägt sein.

In der Literatur sind ähnliche Untersuchungen beschrieben worden, die teils zu unterschiedlichen Ergebnissen kamen. So zeigen *Knoke et. al.* [50] für einen auf Silica

geträgerten Metallocenkatalysator eine Kurvenschar für das Wachstum von 40 Einzelpartikeln. Auch hier wurde unterschiedliches Wachstumsverhalten einzelner Partikel ermittelt, wobei im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eine deutliche Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Katalysatorpartikelgröße vorlag. *Zöllner* und *von Gilardi* [87,96,97,98] dagegen berichten von einem unterschiedlichen, aber größenunabhängigen Wachstumsverhalten individueller Partikel im Falle eines auf Silica geträgerten Ziegler-Katalysators. *Pater et. al.* [68] dagegen konnten für einen auf $MgCl_2$ geträgerten Ziegler-Katalysator keine signifikanten Unterschiede im Wachstumsverhalten feststellen.

Bei dem Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse kristallisiert sich also der Einfluss des Trägermaterials, im Besonderen dessen Fragmentierbarkeit, als entscheidender Faktor heraus. Bei Verwendung des praktisch schlagartig fragmentierbaren Trägermaterials $MgCl_2$ [17] sind die Wachstumsgeschwindigkeitsprofile der Partikel praktisch identisch. Das ist jedoch nicht der Fall, wenn Silica genutzt wird, dessen Fragmentierung einen gewissen Zeitraum beansprucht. Ob nun eine Abhängigkeit des Wachstums zur ursprünglichen Partikelgröße besteht oder nicht, kann möglicherweise auch auf unterschiedliche Sorten der genutzten Silica zurückzuführen sein. So wurden in der Arbeitsgruppe um *Fink* [50] in der Regel Kieselgele des Herstellers *Crompton* angewendet [73]. Dagegen handelt es sich bei dem Träger der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren um Kieselgel der Firma *Grace*.

Kritische Betrachtung der Ergebnisse:

Für den relativ hohen **Anteil inaktiver Partikel** kann auch ein Eintrag von Verunreinigungen in den Reaktor durch die Monomerzufuhr (trotz der intensiven Reinigung) nicht ausgeschlossen werden. Das wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass eine Mindestmenge an Katalysator von 3,5 mg nötig ist, um die Polymerisation zu starten (vgl. Kap. 6.3.1). Man muss allerdings davon ausgehen, dass alle im Reaktor anwesenden Partikel einem solchen Vergiftungseffekt in gleicher Weise ausgesetzt sind. Daher ist es unwahrscheinlich, das einige Partikel vollkommen desaktiviert werden, während andere ihre Aktivität unverändert behalten. Letztendlich bleibt zumindest der beobachtete Effekt einer breiten Verteilung des individuellen Polymerisationsverhaltens bestehen, selbst wenn inaktive Partikel *nur* auf reaktorspezifische Vergiftungserscheinungen zurückzuführen sind. Doch weiterführende Experimente [1,2] mit mehreren Reaktoren an zwei verschiedenen Polymerisationsanlagen haben für CAT1 ebenso einen hohen Anteil inaktiver Partikel gezeigt, was darauf hinweist, dass dies eine Eigenschaft des Katalysators und nicht der Reaktoren und/oder Polymerisationsanlagen ist.

An dieser Stelle sollte auch angemerkt werden, dass die Ergebnisse zum individuellen **Polymerisationsverhalten** einzelner Partikel im Gegensatz zum Anteil der aktiven Partikel auf einer statistisch kleineren Basis liegen. Aufgrund des hohen Aufwands bei der manuellen Bildanalyse wurden hier insgesamt nur **100** Partikel ausgewertet, während für die Ermittlung des Anteils aktiver Partikel über 2300 herangezogen wurden. Zu denen in der Literatur [68,50] beschriebenen Ergebnissen wird aber nicht angegeben, wie viel Partikel *insgesamt* in den jeweiligen Versuchsreihen ausgewertet wurden. Daher ist ein möglicher statistischer Einfluss bei dem Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse nicht gänzlich auszuschließen.

9.1.3 Agglomerationsneigung der Katalysatorpartikel

Während der Vorbereitungen der videomikroskopischen Experimente war ein deutlicher Unterschied im **Agglomerationsverhalten** der drei Metallocenkatalysatoren festgestellt worden (s. S. 80). Bei der Bewertung der Ergebnisse zur Agglomerationsneigung ist zu beachten, dass es sich hierbei um subjektive Erfahrungen bei der Handhabung der Katalysatoren bei der Vorbereitung zur Bildaufnahme handelt. Diese sind nicht quantifizierbar. Bei einem schnellen Screening verschiedener Katalysatoren mittels der Videomikroskopie kann diese Beobachtung jedoch als interessantes Nebenresultat zu einer groben Einteilung der Katalysatoren in „stark-“, „mittel-“, bzw. „geringagglomerierend“ führen. Dies kann als durchaus wichtiger Teilaspekt für die Leistungsfähigkeit eines Katalysators in einem möglichen Gasphasenprozess (Wirbelschicht) dienen, da eine geringere Agglomerationsneigung zu einer besseren Fluidisierbarkeit, weniger Wandbelagsbildung, aber vor allen Dingen zu geringerer Partikelüberhitzung führen kann.

9.1.4 Polymerporosität

In den SEM-Aufnahmen war sichtbar, dass die großen Polymerpartikel aus einem Agglomerat von Subpartikeln bestanden. Auch das deutet für hoch aktive Katalysatorpartikel auf eine deutliche Fragmentierung des Katalysatorträgers hin. Die Subpartikel wurden höchstwahrscheinlich durch Polymerisation um einzelne Katalysatorfragmente herum gebildet. Bei kleinen Partikeln war eine glatte Oberfläche sichtbar, was durch eine geringe oder sogar überhaupt nicht eingesetzte Fragmentierung des Katalysatorpartikels erklärbar wäre. In beiden Fällen waren zwischen den Subpartikeln oder in Rissen der Oberfläche eine deutliche Porenstruktur vorhanden. Diese Porosität ließ sich auch durch die computertomografischen Aufnahmen belegen. In den Schnittbildern waren große Hohlräume und in dem

generiertem dreidimensionalen Modell ein Polymernetzwerk mit einem ausgeprägten Kanalsystem erkennbar. Die hohe Porosität der Polymerpartikel von schätzungsweise 50 % ist eine wichtiger Befund der CT-Untersuchungen. Denn sie bestimmt letztendlich das Ausmaß der Diffusionsbarriere, die das Monomer während der Polymerisation auf seinem Weg zum aktiven Zentrum überwinden muss. Bei diesen hohen Porositäten ist damit der Diffusionsweg des Monomers im Polymeren viel kürzer als in einem kompakten Partikel gleichen Durchmessers, was den Monomertransport erheblich beschleunigt. Damit ließe sich auch begründen, warum *EGGERT* [25] für die Deaktivierung von Metallocenkatalysatoren keine Diffusionseffekte feststellen konnte (s. Kap. 3.3.2).

Für den Katalysator CAT1 war es möglich aus analytischen Daten dessen Porosität zu berechnen: Sie liegt bei 50 % (s. Anhang, Kap. 11.6). Unter der Annahme, dass sich die Porosität in allen Polymerpartikeln gleich verhält und über den gesamten Polymerisationsverlauf nicht verändert, kann man die Porosität somit als einen konstanten Wert betrachten. Das würde Modellierungen, die morphologische Aspekte miteinbeziehen, erheblich vereinfachen. Ob diese Annahme allerdings gerechtfertigt ist, ist zumindest fraglich. Die Ergebnisse des Anteils inaktiver Partikel und des individuellen Polymerisationsverhaltens der polymerisierenden Partikel (s. Kap. 6.1) spricht eher dagegen. Denn diese Unterschiede können auch damit erklärbar sein, dass jedes individuelle Polymerpartikel auch eine individuell unterschiedlich stark ausgeprägte Porosität bildet.

9.2 Kinetik der Gasphasenpolymerisation von Ethylen

9.2.1 Einfluss der Katalysatoreinsatzmenge

Im Rahmen der Vorexperimente zur Polymerisationskinetik wurde eine nichtproportionale Abhängigkeit der Polymerausbeute von der eingesetzten Katalysatormenge ermittelt (s. 6.3.1, S.98). Als Ursache für diese Abweichungen sind folgende Ursachen denkbar:

- Katalysatorvergiftung
- Partikelüberhitzung

Die mit geringen Katalysatormengen beobachteten unterproportionalen Polymerausbeuten können auf **Katalysatorvergiftung** zurückgeführt werden, welche durch kleine Mengen an Verunreinigungen im Reaktionsraum ausgelöst wird, die trotz intensiver Monomerreinigung kontinuierlich in den Reaktor eingetragen werden.

Die überproportionalen Polymerausbeuten mit hohen Katalysatoreinsatzmengen (7 mg) können durch das Auftreten von **Partikelüberhitzungen** erklärt werden. Die Partikel im dichter gepackten Bett erzeugen mehr Wärme, die nicht mehr effektiv abtransportiert werden kann. Das führt zu einer **Selbstbeschleunigung** der Reaktion und verstärkter Aktivität.

Im Falle von noch höheren Katalysatormengen (10 mg) weist der steilere Anstieg am Anfang des Aktivitäts-Zeit-Verlaufs auf eine noch stärkere Selbstbeschleunigung und damit das Auftreten von stärkeren Überhitzungen hin. Hohe Überhitzung können jedoch auch **Eigendesaktivierungsreaktionen** verstärken, die die Konzentration an aktiven Zentren in den Partikeln senken. Außerdem nimmt die **Monomerlöslichkeit** im Polymer mit steigender Temperatur ab. Beide Effekte können den Abfall der Aktivitäts-Zeit-Verläufe und die praktisch identische Polymerausbeute im Vergleich zum Einsatz von 7 mg Katalysator erklären (vgl. auch Kap. 6.3.6 und 11.7). Die bei erhöhten Temperaturen verringerte Monomerlöslichkeit im Polymer kann auch das Auftreten der **Minima** in den Aktivitäts-Zeit-Verläufen bei Katalysatormengen von 7 und 10 mg erklären. Die hier auftretenden Partikelüberhitzungen können die Monomerkonzentration im Polymerpartikel soweit verringern, dass die Aktivität abfällt, bis sich das Partikel wieder abgekühlt hat.

Um Katalysatorvergiftung und Temperatureffekte zu minimieren, wurden daher weitere Experimente weitestgehend im bevorzugten Arbeitsbereich von **3,5 bis 5 mg Katalysatoreinsatzmenge** durchgeführt. In diesen Aktivitäts-Zeit-Verläufen ist das Fehlen von zeitlichen Aktivitäts**minima** auffällig, wie sie bei der Polymerisation mit höheren Katalysatoreinsatzmengen (7 und 10 mg) bei 80 °C aufgetreten waren (vgl. Abb. 6-15). Das ließ zumindest auf eine Reduktion der bei höherem Katalysatoreinsatz vorliegenden Überhitzungen schließen. Massen- und Wärmetransportlimitierungen konnten jedoch auch hier nicht ganz ausgeschlossen werden. Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

9.2.2 Temperatureffekte

Die Messungen der **Temperatur im Partikelbett** zeigten, dass sich die Temperatur-erhöhungen beim **ungemahlenen** Katalysator mit ca. **5-10 °C** noch in Grenzen hielten. Im Falle des zu höherer Agglomeration neigenden **gemahlenen** Katalysators sind jedoch Temperaturerhöhungen bis **22 °C** ermittelt worden.

Der Einfluss von Temperatureffekten bei der Gasphasenpolymerisation in unbewegten Partikeln hat sich schon in einigen Ergebnissen angedeutet, so z. B. bei dem Auftreten von **Minima** in den Aktivitätskurven bei erhöhten Katalysatoreinsätzen (Kap. 6.3.1). Auch bei

schlechter **Partikelverteilung** auf dem Reaktorboden zeigten sich deutliche Temperatureffekte. Im Extremfall eines **Katalysatorhaufwerk**s (Abb. 6-19) ergab sich eine sehr geringe Grundaktivität mit einzelnen Aktivitätsspitzen. Doch reichte diese geringe Aktivität aus, um die Temperatur im Haufen so stark ansteigen zu lassen, dass in seinem Zentrum das Partikelagglomerat zu einer festen Masse von gelber Färbung zusammenschmolz. Generell neigten die Polymerpartikel unter diesen Bedingungen zu verstärkter Agglomeration. Im Gegensatz zu den Experimenten mit gut verteiltem Katalysator bildete sich kein lockeres Polymerbett, sondern es entstanden feste Partikelagglomerate. Die hohen Temperaturen führten zu geringerer Monomerkonzentration im Partikel, sowie verstärkter Katalysatoreigendeaktivierung.

Auch die Verwendung des **Topfs** im Reaktor verstärken die Temperatureffekte. Ursprünglich war der Edelstahltopf zur exakten Einwaage des Katalysators und Auswaage des Polymers eingeführt worden. Eine deutliche Erhöhung sowohl der integralen als auch der maximalen Aktivität bei Verwendung des Topfs war bei allen angewandten Reaktionsbedingungen bemerkbar (vgl. dazu auch Abb. 11-12 im Anhang, Kap. 11.4, S. 160). So verdoppelte sich fast die Polymerausbeute durch die Anwendung des Topfs mit 7 mg ungemahlenem Katalysator. Der Topf kann allerdings auf zwei Weisen auch zur Partikelüberhitzung beitragen:

- Edelstahl hat eine 15 bis 20-fach geringere Wärmeleitfähigkeit als Aluminium.
- Zwischen Topfaußen- und Reaktorinnenwand befindet sich ein kleiner Spalt, der den Widerstand im Wärmeübergang erhöht. Dieser Spalt kann aufgrund der rauen Oberfläche der Reaktorinnenwand nicht weiter reduziert werden. Wärmeleitträger zur Überbrückung des Spaltwiderstandes können wegen des hoch empfindlichen Metallocenkatalysators nicht eingesetzt werden.

Generell war ein **synchroner Verlauf von Aktivitäts- und Temperaturentwicklung** im Partikelbett auffällig. Dieser war praktisch in allen Experimenten unabhängig von den Reaktionsbedingungen festgestellt worden. Es ist daher anzunehmen, dass **generell hohe Aktivitäten** auch zu **hohen Überhitzungen** führen und umgekehrt. Die unzureichend abgeführte Reaktionswärme beschleunigt damit wiederum die Polymerisation, was zu noch höherer Überhitzung führt usw. (Selbstbeschleunigung, Runaway ...). Damit ist die starke **Aktivitätsbeschleunigung** des gemahlenen Katalysators neben einer höheren Katalysatoreffektivität (s. u.) auch durch die **erhöhte Temperatur in den Partikeln** begründbar. Dies wird durch die Berechnungen unterstützt, nach denen in kleineren Partikeln höhere Temperaturerhöhungen zu erwarten sind. Ihre geringeren Oberflächen können die entstandene Wärme weniger gut abführen als größere Partikel. Daher trägt auch die erhöhte

Partikeltemperatur des gemahlenen Katalysators, die über die Temperatur des Partikelbetts indirekt nachweisbar war, zur verstärkten Selbstbeschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei (s. u.). Die verstärkte **Agglomerationsneigung** des gemahlenen Katalysators kann ein weiterer Grund für dessen verstärkten Überhitzungen sein. Auch dies ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen, wonach größere Agglomerate zu stärkeren Überhitzungen neigen (vgl. Kap. 7).

Der ebenso starke und abrupt einsetzende **Abfall** der Aktivität des gemahlenen Katalysators lässt sich durch folgende Gründe erklären:

- ***Ethylenkonzentration:*** Mit steigender Temperatur nimmt die Ethylenkonzentration im bereits gebildeten Polymer ab. Die Konzentration am aktiven Zentrum fällt, die Beschleunigung stoppt und die Aktivität durchläuft ihr Maximum.
- ***Deaktivierung*:** Deaktivierungsreaktionen werden durch diese erhöhten Temperaturen beschleunigt (s. u.) und die Konzentration der aktiven Zentren fällt.
- ***Abkühlung:*** Bei abnehmender Aktivität aus o. g. Gründen kommt es zu einer langsamen Abkühlung und damit zu weiterer Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit.

Da wegen des synchronen Verlaufs von Aktivität und Temperatur eine Abschätzung der Temperatur aus der gemessenen Aktivität erfolgen kann, sind somit auch die Temperaturmaxima der Experimente ohne Temperaturmessungen alleine über die Höhe der Aktivität abschätzbar. So ist z.B. für das Aktivitätsmaximum bei 450 $g_{PE}/(g_{CAT}*h)$ im Rahmen der Experimente zur thermischen Vorbehandlung des gemahlenen Katalysators (s. Abbildungen 6-22 und 6-23) eine Temperaturerhöhung von über 25 °C anzunehmen.

9.2.3 Stofftransporteinflüsse

Ob **Stofftransporteinflüsse** vorliegen, kann aus den Experimenten unter Variation der Katalysatormenge nicht geschlossen werden, da der Stofftransport nicht durch die Anzahl sondern die Größe der Partikel beeinflusst wird. Eine Proportionalität der Aktivität von der eingesetzten Katalysatormenge kann auch bei Einfluss von Stofftransportlimitierung innerhalb der Partikel vorliegen. Daher können Stofftransferlimitierungen bei allen Katalysatoreinsatzmengen nicht ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 6.3.5). Durch das Mahlen des Katalysators wurde allerdings die **Stofftransportlimitierung im ungemahlenen Katalysator** deutlich.

Eine Möglichkeit, Stofftransportlimitierungen darzustellen ist die Verwendung des Thielemoduls Φ. Dieses beschreibt das Verhältnis der charakteristischen Polymerisationszeit

zur effektiven Diffusionszeit. Für sphärische Partikel mit dem Radius r_{Part} ergibt sich für den Thiele-Modul

$$\Phi = \frac{r_{Part}}{3} \cdot \sqrt{\frac{k_p \cdot c_{Zr}}{D_{eff}}} \tag{9.1}$$

und für den Effektivitätsfaktor (Porennutzungsgrad)

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \tag{9.2}$$

Der Zusammenhang vom Porennutzungsgrad und Thiele-Modul ist in Abb. 9-1 dargestellt.

Durch das Mahlen des Katalysators wird der Katalysatorpartikelradius verkleinert, wodurch der Thiele-Modul fällt und der Effektivitätsfaktor steigt. Die höhere Aktivität des **gemahlenen Katalysators** ist somit auf einen höheren **Porennutzungsgrad η** zurückzuführen.

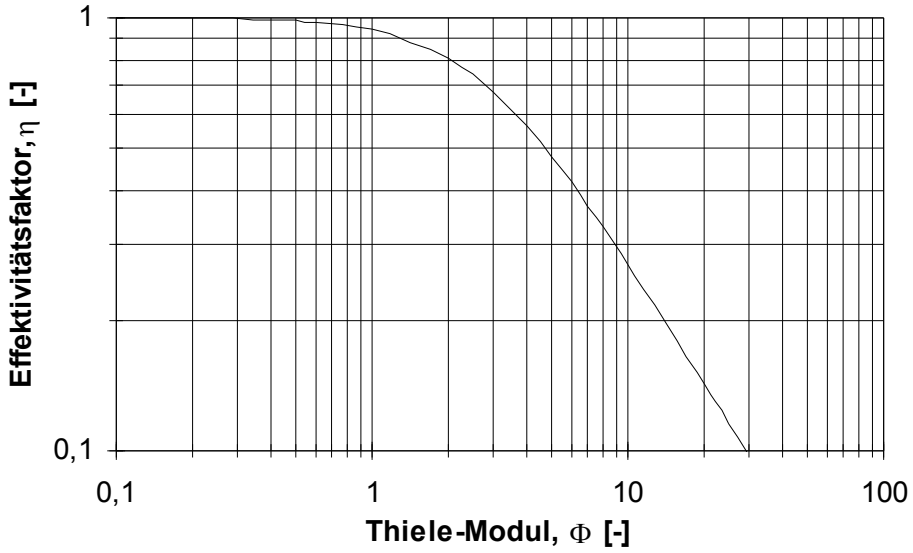


Abb. 9-1: *Zusammenhang zwischen Thiele-Modul und Effektivitätsfaktor.*

Auch durch eine andere Betrachtungsweise lässt sich die höhere Aktivität des gemahlenen Katalysators erklären: Durch das Mahlen wird die normalerweise *während* der Polymerisation stattfindende Fragmentierung des Trägers und die damit verbundene Freisetzung aktiver Zentren vorweggenommen. Zu Beginn der Polymerisation liegt daher eine größere Zahl zugänglicher aktiver Zentren vor, was eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Annahme, dass durch den Fragmentierungsprozess des ungemahlenen Katalysators

erst die aktiven Zentren allmählich freigesetzt werden, bestätigt sich durch das Experiment mit dem gemahlenen Katalysator.

Ein weiterer Aspekt, der zur höheren Aktivität des gemahlenen Katalysators beiträgt, ist die **Überhitzung** der kleineren Partikel. Ihre geringeren Oberflächen können die entstandene Wärme weniger gut abführen als größere Partikel. Daher trägt auch die erhöhte Partikeltemperatur des gemahlenen Katalysators, die über die Temperatur des Partikelbetts indirekt nachweisbar war, zur verstärkten Selbstbeschleunigung der Polymerisations-geschwindigkeit bei.(s. u.).

Mit Erhöhung der Einsatzmenge des gemahlenen Katalysators von ca. 3,5 auf ca. 7 mg ergab sich im Gegensatz zum ungemahlenen Katalysator ein deutlicher Abfall der integralen Aktivität (ohne thermische Vorbehandlung s. Tab. 6-4). Hier kam es offensichtlich zu einer früh einsetzenden Katalysatoreigendeaktivierung, die durch die im dichter gepackten Partikelbett verstärkten Partikelüberhitzungen zu erklären sind.

9.2.4 Deaktivierung des Katalysators

Es ist anzunehmen, dass für die Deaktivierung des Katalysators nicht alleine chemische Deaktivierungsreaktionen der aktiven Zentren, sondern auch **physikalische Effekte** eine Rolle spielen. Die um das aktive Zentrum wachsende Polymerhülle könnte zu einer Aktivitätsminderung beitragen. Bei Auftreten von Partikelüberhitzungen würde eine anschließende **Abkühlung** natürlich auch einen geschwindigkeitsverringernden Effekt auf die Polymerisation ausüben.

Falls die Deaktivierung durch eine **chemische Reaktion** der aktiven Zentren (z. B. thermischer Zerfall) hervorgerufen würde, sollte diese auch durch erhöhte Temperaturen verstärkt werden. Daher wurden Experimente zur thermischen Vorbehandlung des Katalysators durchgeführt (vgl. Kap. 6.3.6). Auffällig ist der geringe Aktivitätsabfall *nach thermischer Vorbehandlung* des Katalysators bei 80 °C im Vergleich zum starken Aktivitäts-abfall des *unbehandelten Katalysators während* der Polymerisation (vgl. Abb. 6-22). Im Verlaufe der 60 minütigen Polymerisation fällt die Aktivität auf ca. 10 % der maximalen Aktivität ab. Eine 60 minütige Vorbehandlung jedoch reduziert das Aktivitätsmaximum nur um ca. ein Drittel. *Die thermische Vorbehandlung des Katalysators bei 80 °C hat augenscheinlich einen **geringeren** Einfluss gegenüber der während der Polymerisation stattfindenden Desaktivierung.* Diese *Aussage* einer stärkeren chemischen Deaktivierung während der Polymerisation ist jedoch nur gültig, wenn in beiden Fällen (während der

Vorbehandlung oder der Polymerisation) die gleiche aktive Spezies vorliegt oder aber unterschiedliche Spezies die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Zu Bedenken ist allerdings, dass im Falle der thermischen Vorbehandlung das polymerfreie Metallocen-Kation vorlag, während der Polymerisation jedoch ist eine Metallocenspezies mit Polymerkette vorhanden. Man kann daher nicht unbedingt von identischen Bedingungen ausgehen. Falls die *Aussage* jedoch gilt, dann können im untersuchten Fall neben der chemischen Desaktivierung auch andere Effekte vorliegen, wie etwa eine sich ausbildende **Diffusionsbarriere** durch die wachsende Polymerschicht und/oder eine **Abkühlung** von überhitzten Partikeln.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von *EGGERT* zur Desaktivierung des aktiven Zentrums durch zeitliche Unterbrechung der Polymerisation mittels einer Inertgasatmosphäre [25] (s. Kap. 3.3.2) bestätigen, dass der Einfluss der wachsenden Polymerschicht auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Eine mögliche Erklärung für den geringen Einfluss der Polymerhülle bietet die ausgeprägte Porenstruktur des PEs, die in den CT-Untersuchungen der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde (s. Kap. 6.2.2). Solche offenen Strukturen sollten die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers auf dem Wege zum aktiven Zentrum im Vergleich zu kompakten Partikeln gleicher Größe erheblich erhöhen.

Bei Verlängerung der Vorbehandlungsdauer (Abb. 6-22, untere Kurven) oder Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur (Abb. 6-23) allerdings nimmt der Effekt der Deaktivierung jedoch zu. Daher ist eine chemische Deaktivierung besonders bei lang anhaltend hohen Temperaturen nicht vernachlässigbar. Unterstützt wird dieser Befund auch durch das Deaktivierungsverhalten des thermisch unbehandelten Katalysators: Während der Polymerisation bei 90 °C fand eine stärker ausgeprägte Deaktivierung statt als im Vergleich zu der bei 80 °C (s. Abb. 6-17). Der Einfluss der Temperatur auf das aktive Zentrum scheint auch hier größer als der der wachsenden Polymerhülle. Allerdings ist zu beachten, dass bei 90 °C auch höhere Überhitzungen zu erwarten sind, die die physikalischen Effekte der Abkühlung und der Monomerlöslichkeit im PE verstärken.

Zusammenfassend ist daher anzunehmen, dass der Aktivitätsabfall während der Polymerisation durch die chemische **Desaktivierungsreaktion** einerseits und eine **Abkühlung** der überhitzten Partikel andererseits zu begründen ist.

9.2.5 Modellierung

Aufgrund der innerhalb dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse ergibt sich ein sehr komplexer Zusammenhang von physikalischen und chemischen Faktoren, die es in einem mathematischen Modell zu berücksichtigen gelte. Im Folgenden sollen diese einzelnen Faktoren und deren gegenseitige Beeinflussung kurz skizziert werden:

Monomerbilanz:

- **Löslichkeit** im Polymer in Abhängigkeit der Druck und Temperatur
- Auftreten von **Konzentrationsgradienten** im Partikel
- **Katalysatorporosität** (Grob-/Fein-/Makro-/Meso-/Mikro-Poren) beeinflusst:
  - **Konvektion** und/oder **Diffusion** des Monomers in den verschiedenen Katalysatorporen
  - **Fragmentierung** der Katalysatorpartikel
    - beeinflusst weitere Zugänglichkeit des Monomers zu den aktiven Zentren.

Wärmebilanz:

- **Temperaturgradienten** im Partikel, Erwärmung/Abkühlung der Partikel beeinflusst
  - **thermische Deaktivierung** des Katalysators
  - **Fragmentierung** des Katalysators (Reaktionsbeschleunigung)
    - **Konzentration aktiver Zentren**
  - **Löslichkeit des Monomeren** im Polymer

Eine Berücksichtigung all dieser sich gegenseitig beeinflussender Parameter würde zu einem mathematisch hoch komplexen Modell führen. Dabei erschweren im besonderen die in den Experimenten beobachtete Überhitzung des Partikelbetts, sowie die langsame Freisetzung aktiver Zentren durch die Fragmentierung des Katalysators die Modellierung. Ein Beispiel für solch ein hoch komplexes Modell ist das IRSF-Modell von *Chiovetta et. al.* [26,27] mit einem System von über 27 Gleichungen. Das Modell berücksichtigt auch die Fragmentierung und für dessen Lösung ein eigenes Computerprogramm erstellt werden musste, da standardisierte Simulationstools und Programme zum simultanen Lösen von Differentialgleichungen hier nicht ausreichten. Eine Modellentwicklung solch komplexer Natur hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Außerdem muss man sich fragen, ob es aus Hinsicht der Nutzbarkeit des verwendeten Anlagensystems für das schnelle Screening von potentiellen Polymerisations-katalysatoren sinnvoll ist, mit derart von Temperatureffekten überlagerten kinetischen Ergebnissen in eine Modellierung einzusteigen. Daher wurde hier nur eine **kinetische Abschätzung** über ein rein chemisches Modell durchgeführt.

Die Aktivitäts-Zeit-Verläufe konnten nicht vollständig bis ins Aktivitätsmaximum angepasst werden, da die Partikelüberhitzungen die Anpassung verfälschten und sonst zu hohe Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden. Um das Problem der Überhitzungen weitestgehend zu minimieren und trotzdem eine **Abschätzung** der kinetischen Konstanten zu ermöglichen, wurde die Anpassung so durchgeführt, dass die simulierten Werte und die experimentellen Werte *gegen Ende der Polymerisation* übereinstimmten (nach vier Stunden Polymerisationszeit im Falle des ungemahlenen Katalysators). Mit den so abgeschätzten kinetischen Geschwindigkeitskonstanten konnten auch für den gemahlenen Katalysator die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der oben genannten *Einschränkungen* überraschend gut angepasst werden (s. Abb. 8-4). Auch hier liefen die experimentellen und die simulierten Werte nach 60 min Reaktionszeit bei 70 und 80 °C im gleichen Niveau zusammen, da die Temperaturen zu diesem Zeitpunkt wieder das ursprüngliche Niveau von ca. 80 °C erreicht hatten (vgl. Abb. 6-26, oben). Die Werte für 90 °C wurden vom Modell jedoch zu hoch eingeschätzt, was durch die verstärkten Deaktivierungserscheinungen bei erhöhten Temperaturen erklärbar ist.

Das Modell kann zwar so den Aktivitäts-Zeit-Verlauf der Experimente mit hoher Aktivität, wie sie sich bei Verwendung des Reaktionstopfs und hohen Drücken, hohen Temperaturen oder hohen Katalysatoreinsatzmengen ergeben nicht vollständig beschreiben. Doch die Experimente zur Messung der Temperatur, die ohne Topf durchgeführt worden waren und in weit geringere Aktivitäts- und Temperatur-Niveaus resultierten, können damit ebenso gut beschrieben werden (s. Abb. 8-1), wie die Experimente bei niedrigem Druck (vgl. Abb. 8-2, oben).

Bartke [8] hat in seinen Untersuchungen zur Gasphasenpolymerisation von Butadien mit einem Neodym-Katalysator bei 50 °C mit demselben Modell für das Kettenwachstum eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_p von ca. 8 l/(mol*s) ermittelt. Die hier gemachten, vorsichtigen Abschätzungen ergaben einen hundertfachen Wert für die metallocenkatalysierte Polymerisation. Aus den erzielten Aktivitätsmaxima der vorliegenden Arbeit und den Ergebnissen von Bartke [8] lässt sich über Daten der jeweiligen Monomere, der Katalysatoren und der Reaktionsenthalpien jeweils die maximale Wärmeproduktionsleistung im Reaktor berechnen. Unter Annahme, dass alle aktiven Zentren sich an der Polymerisation beteiligen, berechnet sich im Falle der Ethylenpolymerisation mit dem **gemahlenen** Metallocen-Katalysator im Aktivitätsmaximum ($450\ g_{PE}/(g_{CAT}\cdot h) = 28000\ g_{PE}/(mol_{Zr}\cdot h)$ eine Wärmeleistung von **1,5 W**. Dagegen kam es bei der Polymerisation von Butadien nur zu einem Maximalwert von **0,05 W** (bei $900\ g_{Polymer}/(mol_{Nd}\cdot h)$). Daher war die Wärmeleistung im

Reaktor während der metallocenkatalysierten Polymerisation von Ethylen bis zu 30 mal so hoch und somit sind die erheblich größeren Wärmetransporteinflüsse erklärbar.

Doch letztlich können die hier gewonnen kinetischen Daten nur als Schätzwerte betrachtet werden, da die starken physikalischen Effekte die chemische Reaktion überlagerten.

Eine **Anpassung des Modells** durch die Berücksichtigung von höheren Temperaturen führte auch nicht zu einer vollständigen Wiedergabe der experimentellen Daten. Das modifizierte Modell konnte nur die ersten 10 Minuten beschreiben. Besonders im Bereich des Aktivitätsmaximums und der Desaktivierungsphase waren hohe Abweichungen vorhanden. Das gilt für den ungemahlenen wie den gemahlenen Katalysator gleichermaßen. Das lässt darauf schließen, dass bei der ursprünglichen Abschätzung der kinetischen Konstanten die Desaktivierung überschätzt wurde und daher die Desaktivierungsphase in der Simulation mit Berücksichtigung der Temperatur zu stark ausgeprägt ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass in dem Modell eine mögliche Reaktivierung der toten Metallocenspezies nicht berücksichtigt wird.

Um die ersten zehn Minuten der Polymerisation exakt zu beschreiben, war ein Minimum im simulierten Temperaturverlauf nötig (s. Abb. 8-5, oben). Das weist auf die bei der Monomerzufuhr schlagartig freiwerdende **Adsorptionsenergie** hin, die zu Beginn der Polymerisation eine zusätzliche Energiefreisetzung und Reaktionsbeschleunigung bewirkt. Man kann daher auf der linken Seite der Markierung in Abb. 8-5 eine leicht höhere Steigung der Aktivitätskurve erkennen als auf der rechten Seite. Dieser Adsorptionseffekt ist besonders deutlich während der Polymerisation mit dem ungemahlenen Katalysator bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur zu erkennen (Abb. 6-17und 6-18). Hier stieg die Aktivität während den ersten Minuten der Polymerisation sprunghaft an und es ist ein deutlicher Knick in dem Aktivitätsverlauf sichtbar. Auch hier wird zu Beginn der Polymerisation ein Teil des Monomerverbrauchs durch die schnelle Adsorption auf der Katalysatoroberfläche verursacht und überlagert den Verbrauch durch die Polymerisation. Umgekehrt ist dieser Effekt bei den hohen Aktivitäten bei Nutzung des gemahlenen Katalysators nicht mehr sichtbar, da er durch die wesentlich höhere Polymerisationsaktivität überlagert wurde.

10 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Videomikroskopie ein effektives Werkzeug zum qualitativen Screening heterogener Polymerisationskatalysatoren sein kann. In Kombination mit weiteren einfach durchzuführenden Untersuchungen an den erhaltenen Polymerpartikeln, wie etwa der Schmelzmikroskopie oder der Computertomografie, lassen sich damit Rückschlüsse auf das Geschehen im Katalysator- bzw. Polymerpartikel während der Polymerisation ziehen. Das kann für den präparativen Chemiker eine Methode zur Optimierung der Katalysatorpräparation und zur Steigerung der Effizienz des Katalysators darstellen.

Andererseits wurden anhand der Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen des Referenzkatalysators die reaktionstechnischen Grenzen des Minireaktorsystems für die gegebene Anwendung erkennbar. Aufgrund der hohen Aktivität des Metallocenkatalysators war bei isoperiboler Fahrweise eine ausreichende Wärmeabfuhr aus dem Reaktor nicht mehr gegeben. Daher waren die kinetischen Messungen durch erhebliche Überhitzungserscheinungen beeinflusst, die eine saubere kinetische Auswertung erschwerten.

Daher erscheint es für die Zukunft für die jeweilige Messaufgabe ein eigenes Reaktorkonzept zu entwickeln und zu optimieren. So kann der bestehende Minireaktor für den Einsatz in der Videomikroskopie prinzipiell weiter genutzt werden, doch könnte ein modernes Mikroskop- und Kamerasystem zu qualitativ besseren Aufnahmen führen. Auch ein Reaktor mit integrierter Temperaturmessung direkt am Objektträgertisch in der Reaktionskammer kann helfen Rückschlüsse auch auf das thermische Geschehen in den Partikeln selbst machen zu können. Eine motorbetriebene Mikroskopoptik, die entweder das Mikroskop oder den Reaktor selbstständig und gut reproduzierbar verschieben kann, würde die Aufnahme von mehreren Bereichen der Katalysatorschüttung auf dem Objektträgertisch ermöglichen, so dass eine größere Zahl an Partikeln ausgewertet werden könnte. Das wiederum würde die statistische Basis für eine sichere Interpretation der Messergebnisse deutlich erhöhen. Eine Kombination mit anderen Online-Untersuchungsmethoden wäre ebenfalls möglich. Mit einer Infrarot-Kamera, die ein Wärmebild des Reaktorinhalts liefert, könnten direkte Temperaturmessungen durchgeführt werden, aus denen sich bessere Rückschlüsse auf die Temperaturentwicklung im unbewegten Partikel ziehen ließen. Auch die Verwendung von Online-Computertomografie wäre denkbar.

Für Experimente zum kinetischen Screening von Gasphasenpolymerisationen wird dringend zur der Abkehr vom unbewegten Partikelbetts und von einer isoperibolen Fahrweise des Reaktors geraten. Neue kommerziell erhältliche Miniaturreaktorsysteme sollten ebenfalls den Einsatz geringer Mengen Katalysatoren und die Überführbarkeit in eine Handschuhbox ermöglichen. Andererseits sind mit ihnen auch eine magnetgekoppelte Rührung und eine temperaturgesteuerte Fahrweise über eine in den Reaktor integrierte Temperaturmessung des Bewegtbettes möglich. Damit sollten die Ergebnisse zur Kinetik weniger von Überhitzungserscheinungen beeinflusst und für anspruchsvolle Modellieraufgaben durchführbar sein.

11 Anhang

11.1 Größenkalibrierung der Videobilder

Um die Partikel in den Aufnahmen korrekt ausmessen zu können, musste dem Bildanalyseprogramm die Dimension der Pixel eines Bildes bekannt sein. Dies geschah über die integrierte Kalibrierungsfunktion der Software. Mit ihr wurden Aufnahmen eines Mikromaßstabs bekannter Länge vermessen. Über die Anzahl der von der bekannten Dimension eingenommenen Pixel konnte die Kantenlänge der quadratischen Pixel berechnet werden, wie es in Abb. 11-1 für zwei verschiedene Vergrößerungen dargestellt ist.

Mit der Software wurden die Konturen der auszumessenden Partikel manuell nachgezeichnet, die dann automatisch die Anzahl der Pixel ermittelte, welche vom gesamten untersuchten Partikel eingenommen wurden. Über den bekannten Größenwert eines Pixels konnte so die entsprechende Fläche A_{Part} und der ECD berechnet werden.

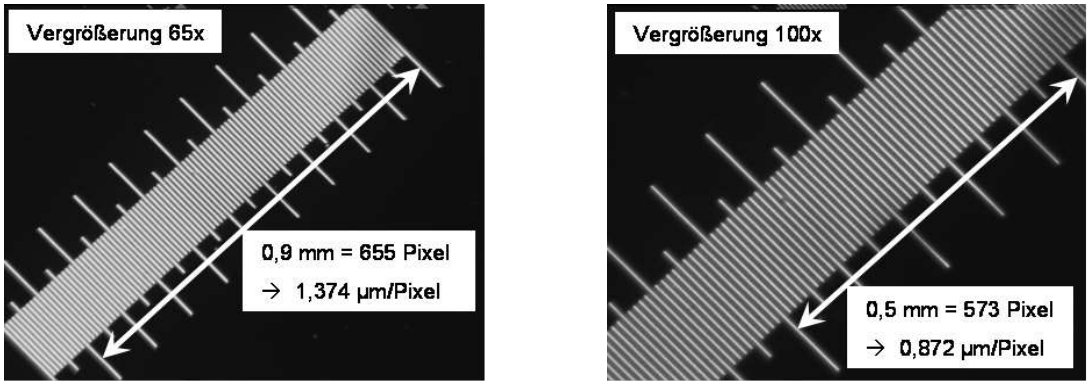


Abb. 11-1: *Kalibrierung der Videobilder durch Ausmessung zur Ermittlung der Pixelgröße bei verschiedenen Vergrößerungen.*

11.2 Auswertung der Videobilder von CAT1 - CAT3

Im Rahmen der videomikroskopischen Untersuchungen des Einzelpartikelwachstums wurden 14 Experimente durchgeführt. An dieser Stelle sollen die Ergebnisse von fünf Experimenten ausführlicher dargestellt werden. In den Legenden der Abbildungen sind die ursprünglichen Korngrößen der jeweiligen Katalysatorpartikel angegeben.

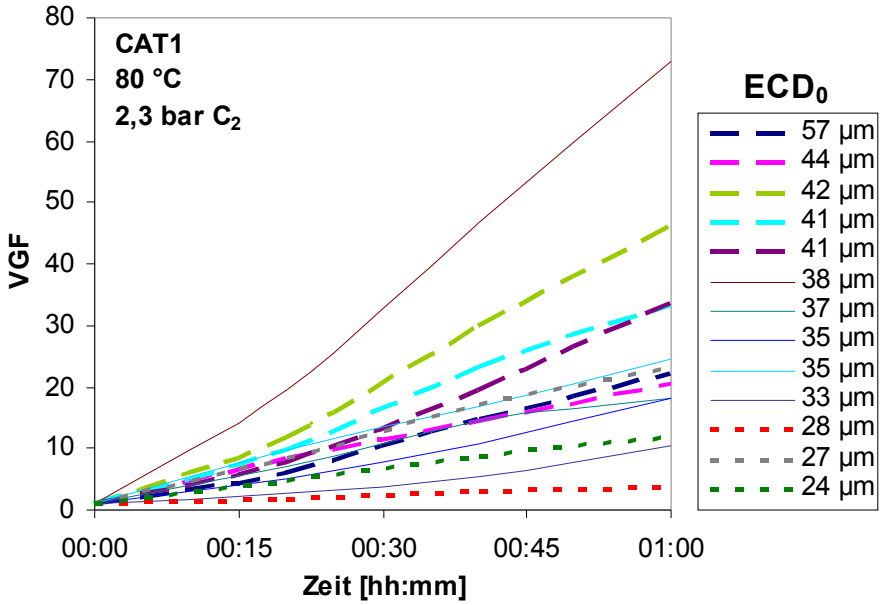


Abb. 11-2: *Normierte Volumenwachstumsfaktoren von CAT1 (Experiment „Vid1“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

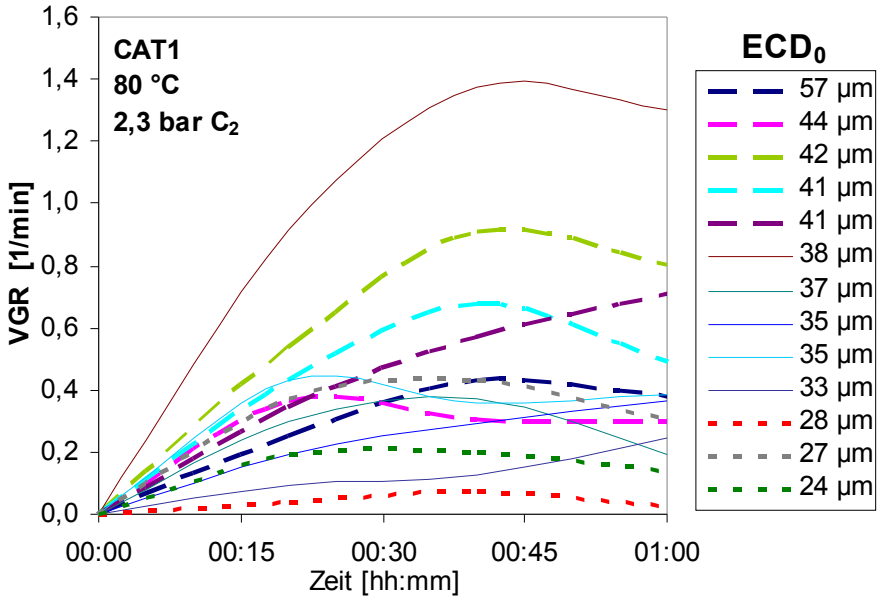


Abb. 11-3: *Normierte Polymerisationsaktivität CAT1 (Experiment „Vid1“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

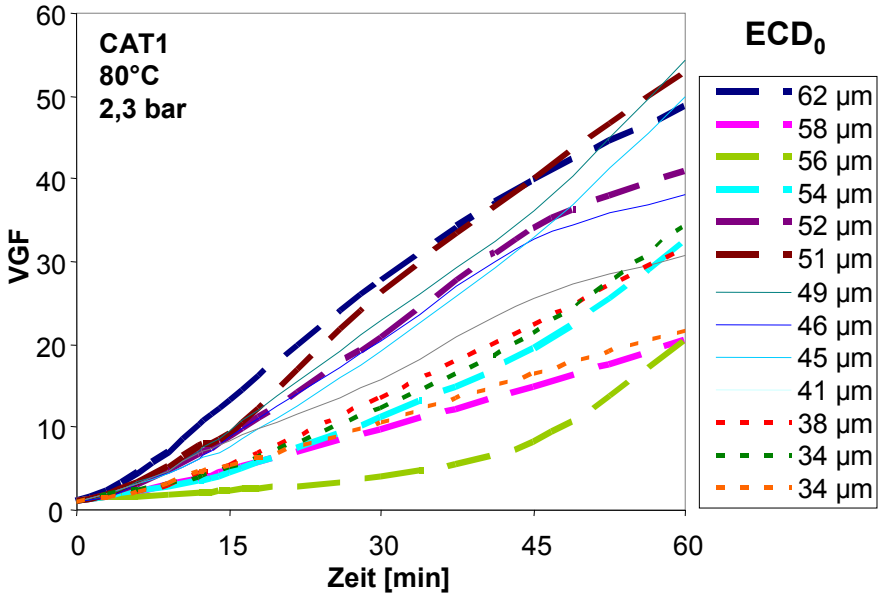


Abb. 11-4: *Normierte Volumenwachstumsfaktoren von CAT1 (Experiment „Vid2“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

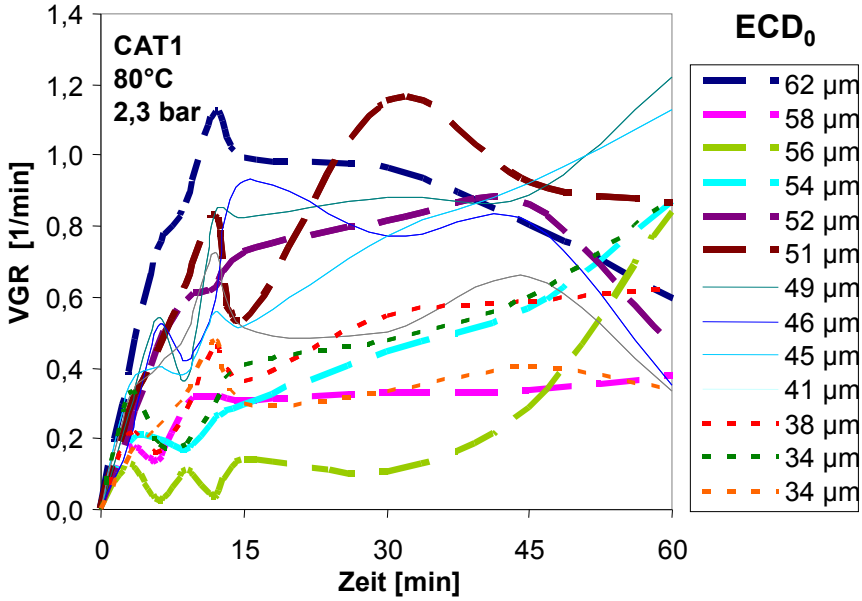


Abb. 11-5: *Normierte Polymerisationsaktivität CAT1 (Experiment „Vid2“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

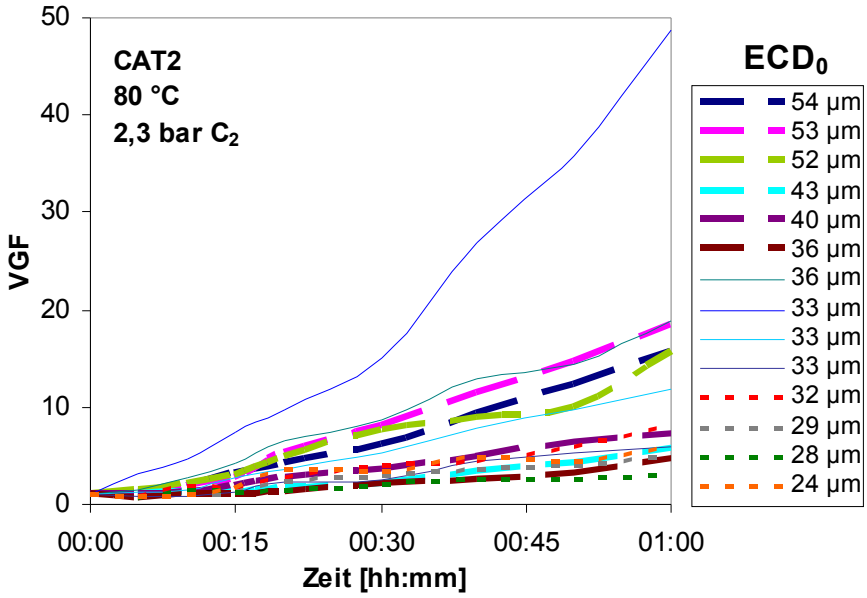


Abb. 11-6: *Normierte Volumenwachstumsfaktoren von CAT2 (Experiment „Vid3“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

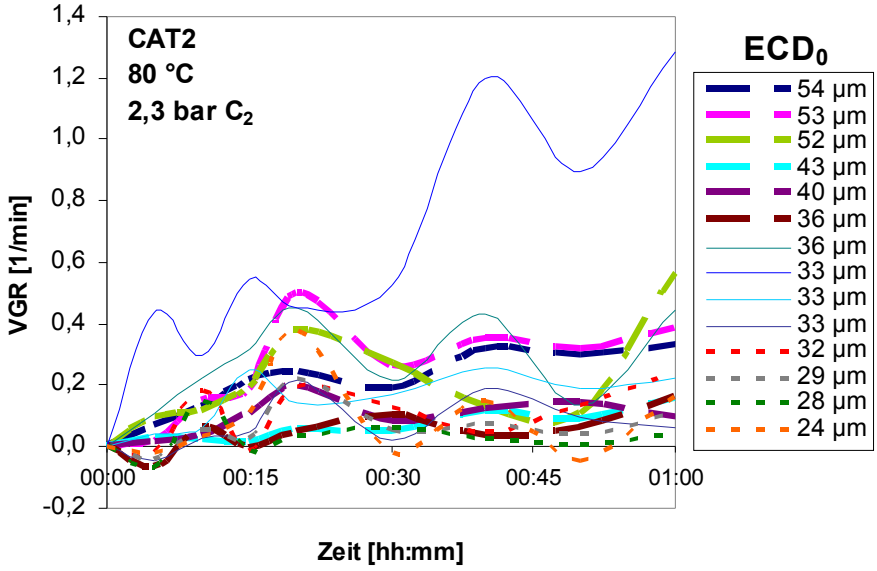


Abb. 11-7: *Normierte Polymerisationsaktivität von CAT2 (Experiment „Vid3“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

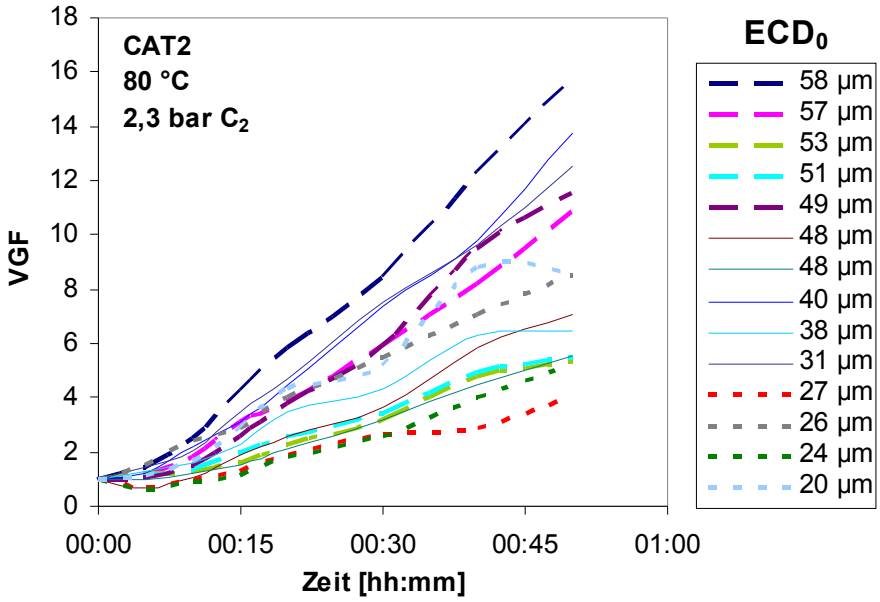


Abb. 11-8: *Normierte Volumenwachstumsfaktoren von CAT2 (Experiment „Vid4“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

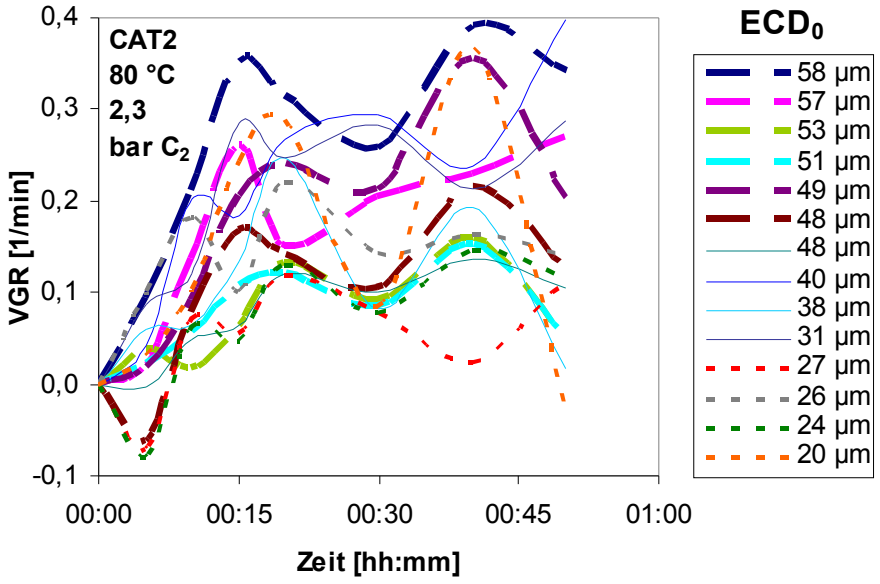


Abb. 11-9: *Normierte Polymerisationsaktivität von CAT2 (Experiment „Vid4“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

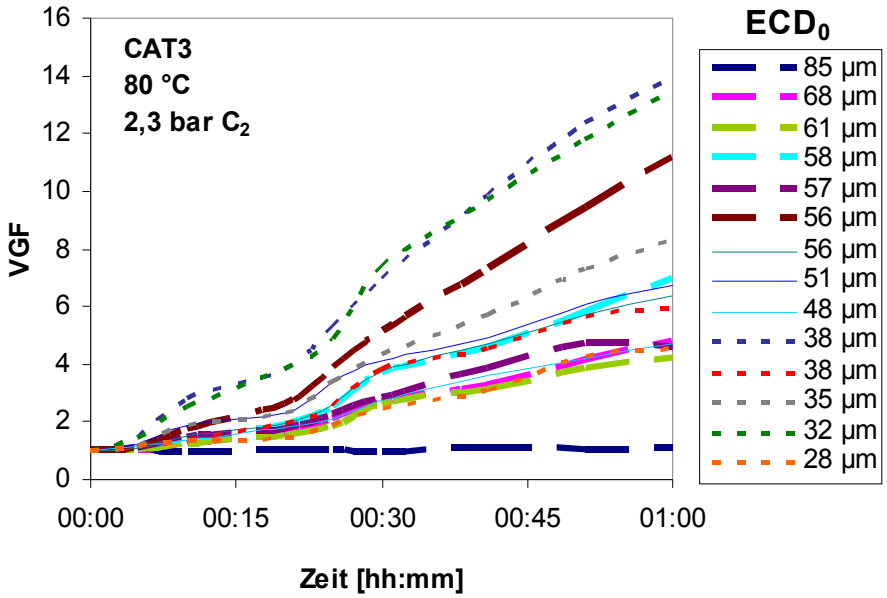


Abb. 11-10: *Normierte Volumenwachstumsfaktoren von CAT3 (Experiment „Vid5“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

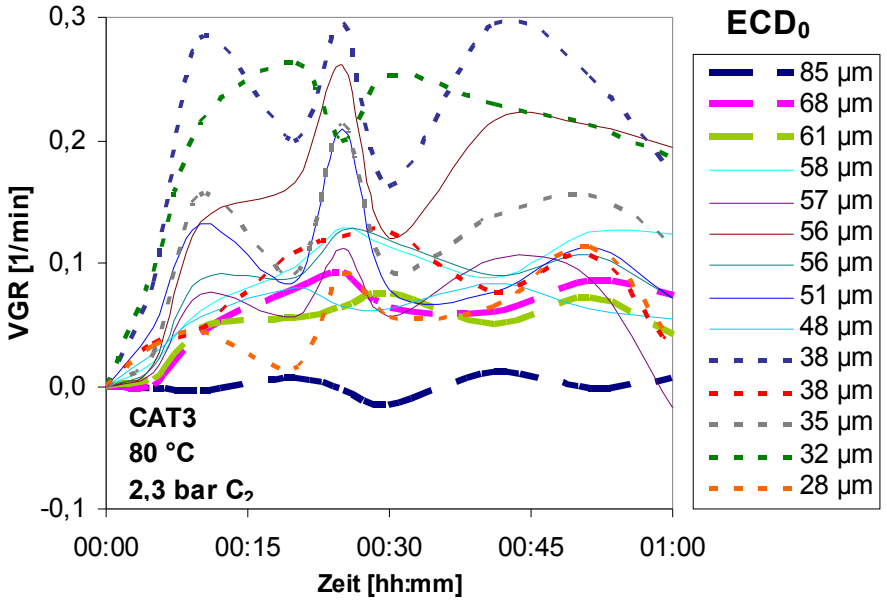


Abb. 11-11: *Normierte Polymerisationsaktivität von CAT3 (Experiment „Vid5“, 2,3 bar C_2, 80 °C).*

11.3 Übersicht über die Polymerisationsexperimente unter Variation von Katalysatormenge, Temperatur und Druck

Tab. 11-1: *Polymerausbeuten (Y_{PE}), integrale Aktivitäten (A_i) sowie maximale momentane Aktivitäten (A_{max}) und deren prozentuale Standardabweichungen (Abw.)* ***bezogen auf die gesamte Polymerisationszeit t_{Pol}.*** *Alle Werte sind* ***Mittelwerte*** *aus mindestens drei Experimenten mit CAT1.* ***Fett:*** *Referenzbedingungen.*

p	T	m_{CAT}	t_{Pol}	Y_{PE} nach t_{Pol}	A_i nach t_{Pol}		A_{max}	
[bar]	[°C]	[mg]	[h]	[mg]	[$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot t_{Pol})$]	Abw.	[$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)$]	Abw.
		2,1	2	186,3	40,3	21%	52,3	23%
		3,6	**2**	**455,1**	**61,9**	**6%**	**90,8**	**6%**
4,3	**80**	5,1	2	652,8	62,1	5%	88,9	11%
		6,9	1	838,4	120,8	4%	182,4	14%
		10,2	2	1273,5	61,4	6%	109,2	18%
	70	3,6		572,3	40,1	4%	64,5	6%
4,3	**80**	**3,6**	**4**	**775,6**	**54,0**	**6%**	**123,9**	**15%**
	90	3,5		554,4	42,4	7%	145,3	14%
2,3		3,5		156,5	11,1	12%	18,2	11%
4,3	**80**	**3,6**	**4**	**775,6**	**54,0**	**6%**	**123,9**	**15%**
5,3		3,6		763,9	52,7	8%	126,6	11%

Tab. 11-2: *Polymerausbeuten (Y_{PE}), integrale Aktivitäten (A_i) sowie maximale momentane Aktivitäten (A_{max}) und deren prozentuale Standardabweichungen (Abw.)* ***bezogen auf die erste Stunde****. Alle Werte sind* ***Mittelwerte*** *aus mindestens drei Experimenten mit CAT1.* ***Fett:*** *Referenzbedingungen.*

p	T	m_{CAT}	Y_{PE} nach 1 h	A_i nach 1 h		A_{max}	
[bar]	[°C]	[mg]	[mg]	[$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot 1h)$]	Abw.	[$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)$]	Abw.
		2,1	100,9	46,9	20%	52,3	23%
		3,6	**273,5**	**75,1**	**7%**	**90,8**	**9%**
4,3	**80**	5,1	381,8	75,0	8%	88,9	11%
		6,9	838,4	120,8	4%	182,4	14%
		10,2	834,2	81,9	9%	109,2	18%
	70	3,6	155,7	43,6	8%	64,5	6%
4,3	**80**	**3,6**	**356,7**	**100,2**	**16%**	**123,9**	**15%**
	90	3,5	369,2	104,6	9%	145,3	14%
2,3		3,5	58,6	16,6	10%	18,2	11%
4,3	**80**	**3,6**	**356,7**	**100,2**	**16%**	**123,9**	**15%**
5,3		3,6	408,7	112,6	19%	126,6	11%

11.4 Vergleich der Aktivitätsentwicklungen mit und ohne Topf

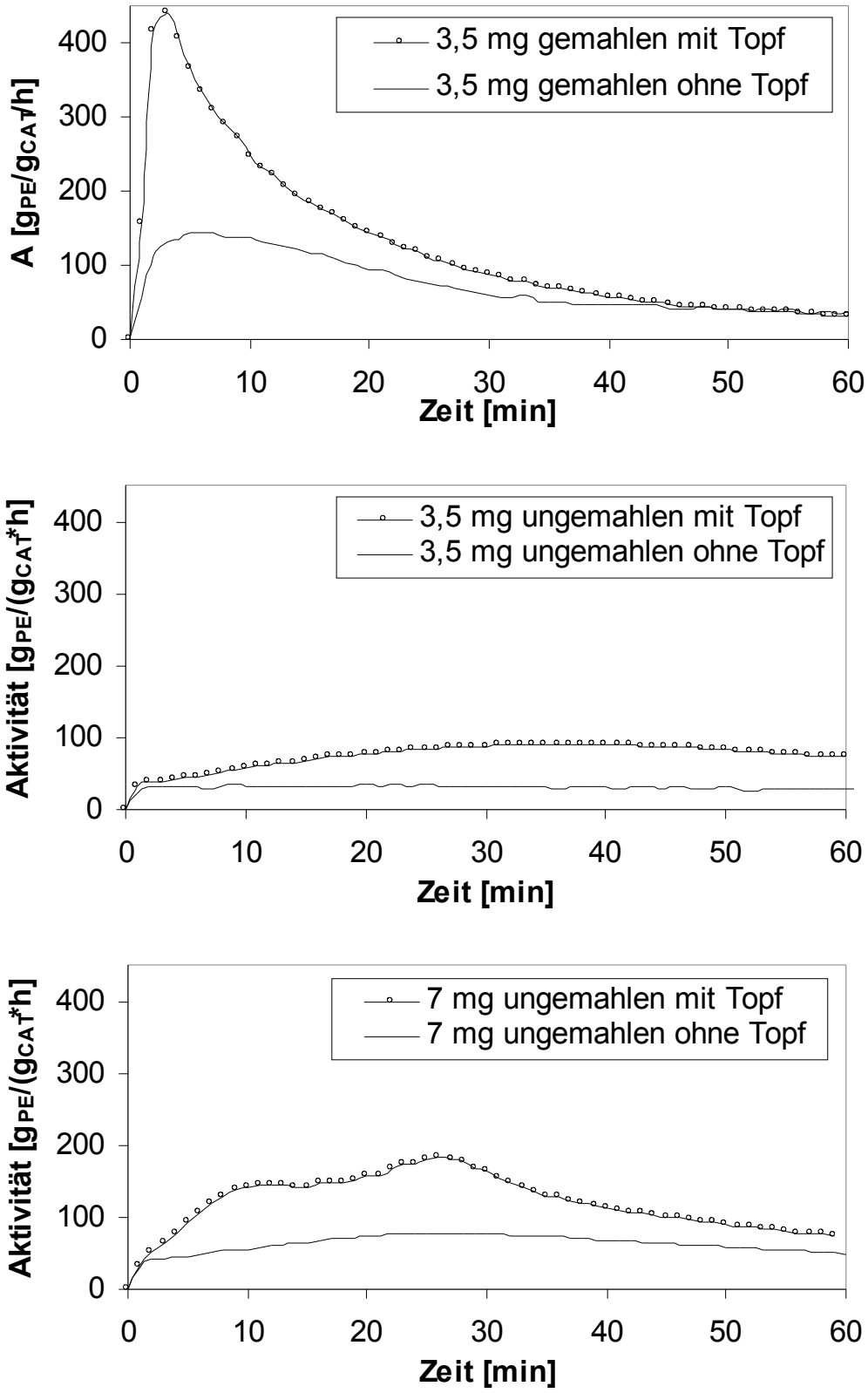


Abb. 11-12: *Vergleich der Aktivitätsentwicklungen mit oder ohne Topf bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Jede Kurve ist gemittelt aus 3 – 5 Experimenten mit CAT1 bei 4,3 bar C_2 und 80 °C.*

11.5 Molmassenverteilungen

Tab. 11-3: *Übersicht über die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen an Proben einzelner Experimente unter Variation von Temperatur, Druck und der Katalysatoreinsatzmenge. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde aufgrund unterschiedlicher Polymerisationszeiten die integrale Aktivität für die erste Stunde angegeben. Die Polymerausbeute bezieht sich auf die Gesamtdauer.*

T [°C]	p [bar]	$m__{CAT}$ [mg]	t [min]	Y_{PE} [g_{PE}]	A_i (1. h) [$g_{PE}/(g_{CAT} \cdot h)$]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	M_z [kg/mol]	DI [kg/mol]
70	5	3,5	240	543,8	40,3	104	36	246	2,9
80	5	3,5	240	704,5	83,2	78	28	157	2,8
90	5	3,5	240	544,7	93,1	72	27	146	2,7
80	3	3,6	240	157,8	17,8	68	23	150	3,0
80	5	3,5	240	704,5	83,2	78	28	157	2,8
80	6	3,6	240	690,2	90,0	90	35	183	2,6
80	5	2,2	120	229,4	60,8	95	37	201	2,6
80	5	3,6	120	482,9	83,5	82	29	179	2,8
80	5	5,0	120	665,9	82,3	76	28	153	2,7
80	5	10,2	120	1167,0	72,7	66	25	135	2,6

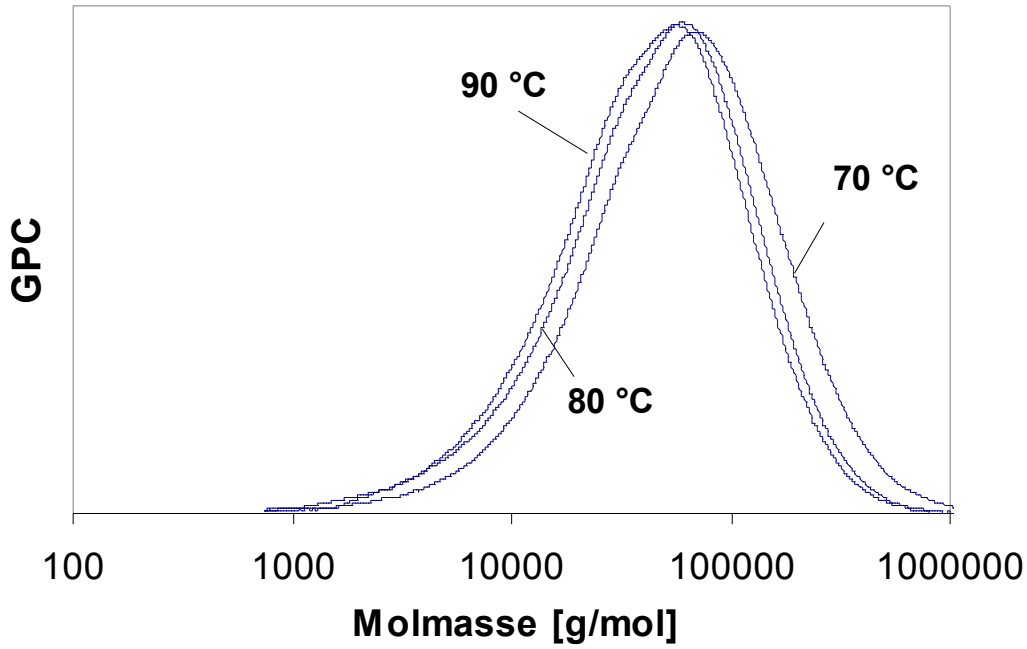


Abb. 11-13: *Entwicklung der Molmassen mit der Temperatur (Polymerisationsbedingungen: 4,3 bar C_2, 240 min, 3,5 mg CAT1).*

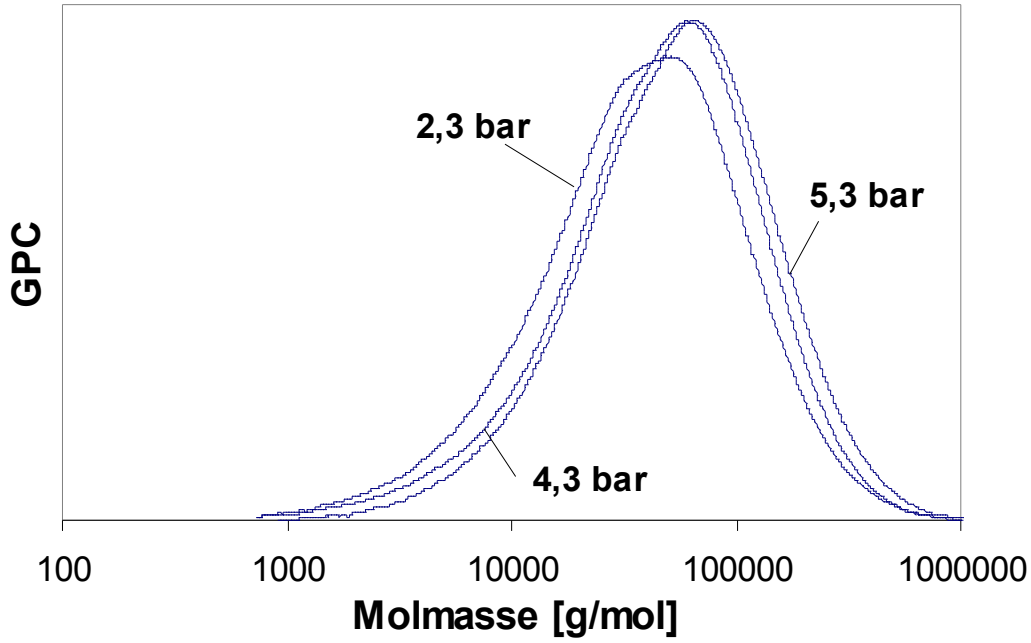


Abb. 11-14: *Entwicklung der Molmassen mit dem Druck (Polymerisationsbedingungen: 80 °C, 240 min, 3,5 mg CAT1)*

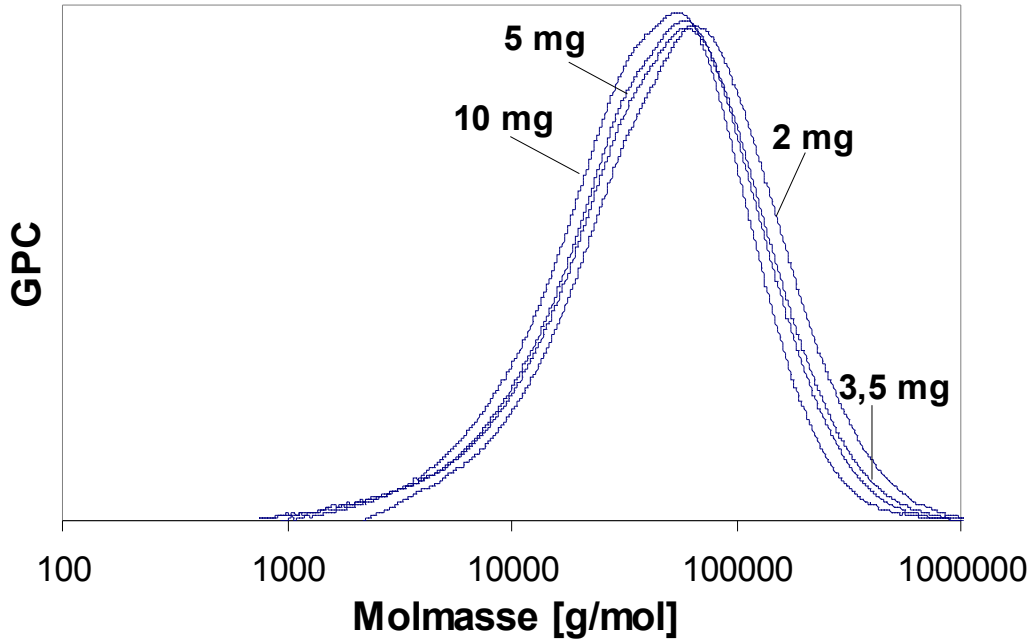


Abb. 11-15: *Entwicklung der Molmassen mit der Katalysatormenge. (Polymerisationsbedingungen: CAT1, 4,3 bar C_2, 80 °C, 120 min)*

11.6 Berechnung des freien Porenvolumens und der Dichte des Katalysators CAT1

Für die Berechnung des Zeitpunktes des Fragmentierungsbeginns (Kap. 5.7, Tab. 5-2, S. 74) sowie der theoretischen Temperaturgradienten in den Partikeln (Kap. 7, S. 113) werden Werte für die Dichte und Porosität des Katalysators benötigt.

Wie aus den Daten des Katalysators CAT1 in Tabelle 11-4 ersichtlich ist, wird bei der Trägerung der Metallocen-Komponente und des Cokatalysators (MAO) das Porenvolumen des reinen Kieselgelträgers um 38 % verringert. Der Einfluss der Trägerung auf das Trägermaterial kann also nicht vernachlässigt werden. Aus den bekannten Daten von CAT1 sollen hier die notwendigen Werte berechnet werden.

Tab. 11-4: *Gegebene Daten des Katalysators CAT1 [14] und vom Produkt (HDPE) [92].*

Symbol	*Eigenschaft*	*Wert*
w_{Zr}	Massenanteil Zirconium	0,0018
w_{Al}	Massenanteil Aluminium	0,11
ρ_{SiO_2}	Dichte des freien SiO_2-Trägers [91]	2,2 g/ml
ρ_{PE}	Dichte des HDPE	0,95 g/ml
v_{pore,SiO_2}	Spezifisches Porenvolumen des freien SiO_2-Trägers	1,6 ml/g
$v_{pore,CAT}$	Spezifisches freies Porenvolumen des CAT	0,98 ml/g
$M_{Metallocen}$	Molmasse des Metallocens	404,53 g/mol
M_{Zr}	Molmasse von Zirconium	91,22 g/mol
M_{MAO}	Molmasse der Grundstruktureinheit H_3C-Al-O im MAO	58,02 g/mol
M_{Al}	Molmasse von Aluminium	29,98 g/mol

Zunächst werden die **Massenanteile** der Komponenten von CAT1 berechnet.

$$w_{Metallocen} = \frac{w_{Zr} \cdot M_{Metallocen}}{M_{Zr}} = 0,00798 \tag{11.1}$$

$$w_{MAO} = \frac{w_{Al} \cdot M_{MAO}}{M_{Al}} = 0,2365 \tag{11.2}$$

Als Molmasse für das MAO wurde die Molmasse seiner stukturellen Grundeinheit H_3C-Al-O mit 58,02 g/mol genutzt. Der geringe Massenanteil des Metallocens (< 1 %) kann in den folgenden Rechnungen vernachlässigt werden. Mit einer Beladung von 11 Gew.-% Aluminium ergibt sich ein recht hoher Gewichtsanteil von ca. 24 % für das MAO, der für die folgenden Berechnungen berücksichtigt werden muss. Damit ergibt sich für den Gewichtsanteil SiO_2 :

$$w_{SiO_2} = w_{CAT} - w_{MAO} = 0,7635 \tag{11.3}$$

Für die Berechnung des freien Porenvolumens des Katalysators werden weiterhin die **spezifischen Volumina** der einzelnen Komponenten benötigt:

$$v_{MAO} = v_{pore,SiO_2} - v_{pore,CAT} = 0,62 \frac{ml}{g} \tag{11.4}$$

$$v_{SiO_2} = \frac{w_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} = 0,347 \frac{ml}{g} \tag{11.5}$$

$$v_{CAT} = v_{SiO_2} + v_{MAO} + v_{pore,CAT} = 1,9334 \frac{ml}{g} \tag{11.6}$$

Aus dem Gewichtsanteil und dem spezifischen Volumen des MAO lässt sich auch dessen Dichte berechnen. Hier wird die amorphe Struktur des MAO durch seine außerordentlich geringe Dichte deutlich:

$$\rho_{MAO} = \frac{w_{MAO}}{v_{MAO}} = 0,3815 \frac{g}{ml} \tag{11.7}$$

Die Porosität des Katalysatorkorns ergibt sich schließlich aus dem Verhältnis des freien spezifischen Volumens zur Summe der spezifischen Volumina aller Komponenten:

$$\varepsilon_{CAT} = \frac{v_{pore,CAT}}{v_{SiO_2} + v_{MAO} + v_{pore,CAT}} = 0,5069 \tag{11.8}$$

Das Katalysatorkorn hat also eine **Porosität von 50,7 Vol.-%**

Auch die **Dichte des Katalysators** lässt sich nun aus den zuvor errechneten Werten ermitteln:

$$\rho_{CAT} = (w_{MAO} \cdot \rho_{MAO} + w_{SiO_2} \cdot \rho_{SiO_2}) \cdot (1 - \varepsilon_{CAT}) = 0,872 \frac{g}{ml} \tag{11.9}$$

11.7 Löslichkeit von Ethylen in Polyethylen

Für die Abschätzung der Kinetischen Daten der Polymerisationsexperimente über das chemische Modelle ist einer der entscheidenden Parameter die Konzentration des Monomers im Polymer. Eine Messung der Löslichkeit des Ethylens in Polymerproben mit der in der Arbeitsgruppe vorhandenen Mikrowaage [36] scheiterte aufgrund zu geringer Löslichkeiten und der zu starken Schwingungen des Probenbehälters bei Aufpressen der Ethylenatmosphäre auf die Messkammer. Zur Ermittlung dieser Konzentrationen wurde daher auf Literaturwerte für PEs mit ähnlicher Kristallinität zurückgegriffen. *Moore und Wanke* [62] haben unter anderem die Löslichkeit von Ethylen in einem HDPE mit einer Kristallinität von 70 % untersucht. Diese Daten wurden mit einem Arrheniusansatz für die relevanten Temperaturen angepasst:

$$h = h_0 \cdot e^{-\Delta H_S / RT}$$

Die erhaltenen Löslichkeits-Koeffizienten *h* sind in Abb. 11-16 dargestellt und in Tab. 11-5 zusammengefasst. Die bei der Anpassung ermittelte Lösungswärme ΔH_S betrug -9,91 kJ/mol. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Lösungswärmen, die *Michaels und Bixler* [60] bei der Lösung verschiedener Gase in HDPE gemessen haben .

Tab. 11-5: *Aus Literaturdaten [62] angepasste Löslichkeits-Koeffizienten h und die daraus erhaltene Löslichkeiten S von Ethylen in PE in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. (S ist bezogen auf das Gesamtvolumen des PEs und berücksichtigt die PE-Kristallinität von 60 %; h_0 = 2,271 · 10^{-4} mol/(l_{PE} · bar); ΔH_S = -9,91 kJ/mol)*

Temperatur °C	***Löslichkeits-Koeffizient h*** $mol_{C_2} / (l_{PE} \cdot bar)$	***Löslichkeit S*** $mol_{C_2} / (l_{PE})$		
		2,3 bar	***4,3 bar***	***5,3 bar***
60	0,0081	0,0187	0,0350	0,0431
70	0,0073	0,0169	0,0315	0,0389
80	0,0067	0,0153	0,0286	0,0352
90	0,0061	0,0139	0,0260	0,0321

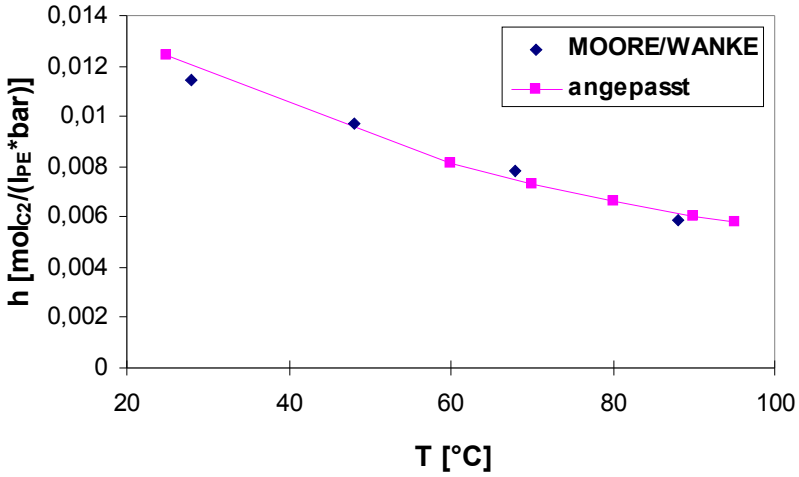


Abb. 11-16: *Experimentelle (MOORE/WANKE [62]) und angepasste Löslichkeits-Koeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur zur Ermittlung der Löslichkeit von Ethylen im Polyethylen. Das PE-Volumen ist das Gesamtvolumen des PEs mit einer Kristallinität von 60 %.*

11.8 Temperaturerhöhungen im Partikelagglomerat

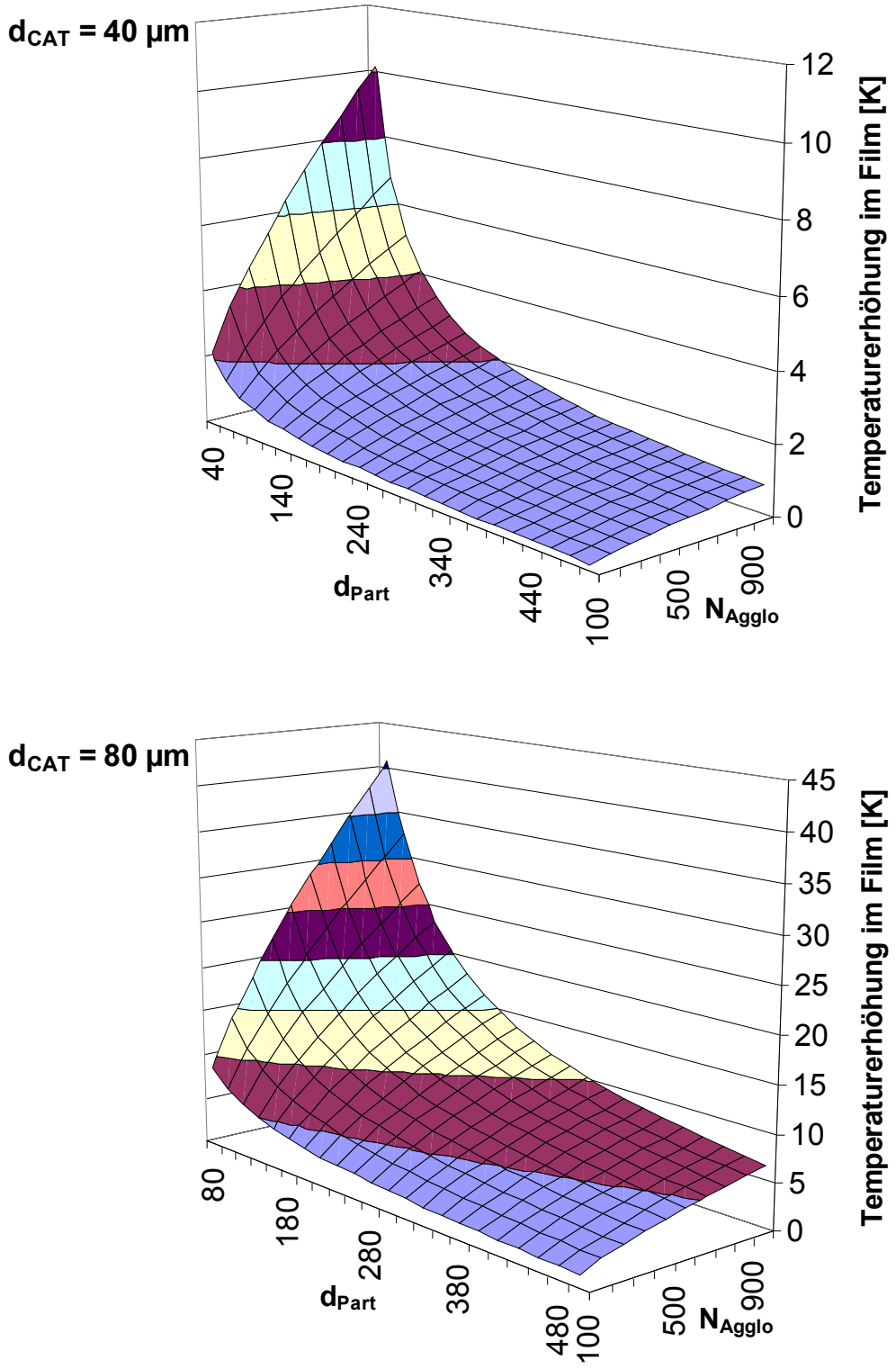


Abb. 11-17: *Berechnete Temperaturerhöhungen eines Agglomerats wachsender Polymerpartikel für ursprüngliche Katalysatorpartikelgrößen von 40 oder 80 µm Durchmesser. Parameter: A= 30 g_{PE}/(g_{CAT}·h), $n_{Zr,Part}$ = $n_{Zr,CAT}$ = const und ε_{Agglo} = 0,5; sonst identisch mit dem Parametersatz des Einzelpartikels (s. Abb. 7-2).*

12 Abkürzungsverzeichnis

Abw.	Abweichung, Standardabweichung
aPP	ataktisches Polypropylen
CAT	Katalysator
CAT1g	Feinst gemahlene Version des Katalysators CAT1
DI	Dispersionsindex
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (high density polyethylene)
iPP	isotaktisches Polypropylen
konst	konstant
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte (low density polyethylene)
LLDPE	Lineares Polyethylen niedriger Dichte, (linear low density polyethylene)
M	Monomer
MMV	Molmassenverteilung
mPE	Polyethylen, durch Metallocenkatalyse hergestellt
PE	Polyethylen
P_1*	Aktiviertes Zirconocen (Polymerkette mit der Kettenlänge 1)
P_n	Polymerkette mit der Kettenlänge n
P_n*	lebende Polymerkette mit der Kettenlänge n
PP	Polypropylen
VHMWPE	Polyethylen mit sehr hohem Molekulargewicht (*v*ery *h*igh *m*olecular *w*eight *p*olyethylene)
Zr	Zirconocenkomponente
$Zr^{\dagger}$	inaktive Zirconocenkomponente

13 Symbolverzeichnis

Großbuchstaben:

A	auf den Katalysator bezogene Bruttopolymerisationsaktivität	$g_{PE} / (g_{Cat} \cdot h)$
A_i	integrale Aktivität	$g_{PE} / (g_{Cat} \cdot h)$
A_{max}	maximale Aktivität (differentiell, momentan)	$g_{PE} / (g_{Cat} \cdot h)$
A_{Part}	Polymerisationsaktivität des Einzelpartikels	$mol_{C_2} / (mol_{Zr} \cdot s)$
Bi	Biot-Zahl	-
D_{eff}	effektive Diffusionskoeffizient	m²/s
DI	Dispersionsindex	-
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
ECD	äquivalenter Kreisdurchmesser (*e*quivalent *c*ircle *d*iameter)	m
ESV	äquivalentes Kugelvolumen (*e*quivalent *s*pherical *v*olume)	m³
ESV_0	anfängliches äquivalentes Kugelvolumen	m³
F_{Bild}	Dargestellte Fläche des Partikels in einem Videobild	m²
F_{Part}	Oberfläche des Partikels	m²
L	Charakteristische Länge	m
M_{Al}	Molmasse des Aluminiums	g/mol
M_M	Molmasse des Monomers	g/mol
M_{MAO}	Molmasse des MAOs	g/mol
$M_{Metallocen}$	Molmasse des Metallocens	g/mol
M_n	Zahlenmittel der Molmasse des Polymeren	g/mol
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse des Polymeren	g/mol
M_{Zr}	Molmasse des Zirconiums	g/mol
N_{Agglo}	Anzahl der Partikel im Agglomerat	-
Nu_{Part}	Partikel-Nusselt-Zahl	-
Pr	Prandtl-Zahl	-
$\dot{Q}$	Wärmefluss	W
$\dot{Q}_{Chem,\,Agglo}$	aus dem Partikelagglomerat strömende Reaktionswärme	W
$\dot{Q}_{Chem,\,Part}$	aus dem Partikel strömende Reaktionswärme	W
$\dot{Q}_{Kond,\,Part}$	aus dem Partikel konduktiv abgeführte Wärme	W
R	allgemeine Gaskonstante	J/(K·mol)
R_{Part}	Reaktionsgeschwindigkeit im Einzelpartikel	mol/s
Re	Reynolds-Zahl	-
S	absolute Löslichkeit des Monomers im Polymer	$mol_{C_2} / (l_{PE})$

T_{Gas}	Temperatur in der Gasphasen	K
T_{Part}	Temperatur im Partikel	K
T_V	Temperatur bei der thermischen Vorbehandlung	°C
VGF	Volumenwachstumsfaktor (*v*olume *g*rowth *f*actor)	-
VGR	Volumenwachstumsgeschwindigkeit (*v*olume *g*rowth *r*ate)	1/min
V_{Part}	Polymerpartikelvolumen	m³
V_{PE}	Volumen des Polyethylens	m³
V_{Pore}	Porenvolumen	m³
X_K	Kristallisationsfortschritt (Wärmeumsatz)	-
X_{Zr}	Katalysatorbeladung mit Zirconium	kg_{Zr}/kg_{CAT}
Y_{PE}	PE-Ausbeute	g

Kleinbuchstaben:

c_M	Konzentration des Monomers	mol/l
$c_{M,GGW}$	Gleichgewichtskonzentration des Monomers	mol/l
c_{P*}	Konzentration lebender Polymerketten	mol/l
c_{Zr}	Konzentration aktiver Zirconocenkomponente	mol/l
d_{Agglo}	Durchmesser des Partikelagglomerats	m
d_{CAT}	Durchmesser des Katalysatorpartikels	m
d_{Part}	Partikeldurchmesser	m
h	Löslichkeits-Koeffizient	$mol_{C_2}/(l_{PE}\cdot bar)$
h_0	Frequenzfaktor Löslichkeits-Koeffizient	$mol_{C_2}/(l_{PE}\cdot bar)$
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung	1/s
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung (Initiation)	l/(mol·s)
k_K	Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation	s^{-3}
k_K'	normierte Geschwindigkeitskonstante der Kristallisation	s^{-3}
k_p	Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums (Propagation)	l/(mol s)
m_{C_2}	Masse von Ethylen	g
m_{CAT}	Katalysatormasse	g
m_{PE}	Masse von Polyethylen	g
n	Avrami-Exponent	-
$n_{Me,Kat}$	Zahl der aktiven Zentren im Katalysatorpartikel	-
$n_{Me,Part}$	Zahl der aktiven Zentren im Polymerpartikel	-
n_{P*}	Molzahl lebender Polymerketten	mol

n_{P*}^{0}	Molzahl lebender Polymerketten vor Beginn der Polymerisation	mol
n_{Zr}	Molzahl der Zirconocenkomponente	mol
n_{Zr}^{0}	ursprüngl. Molzahl der Zirconocenkomponente	mol
$n_{Zr,Agglo}$	Mohlzahl der aktiven Zentren im Agglomerat	mol
$n_{Zr,CAT}$	Mohlzahl der aktiven Zentren im Katalysatorpartikel	mol
$n_{Zr,Part}$	Mohlzahl der aktiven Zentren im Partikel	mol
r_{Part}	Partikelradius	m
t	Zeit	s
t_V	Dauer der thermischen Vorbehandlung	min
v_{CAT}	spezifisches Volumen des Katalysators	l/g
v_K	Bruttogeschwindigkeit der Kristallisation	-
v_{MAO}	spezifisches Volumen der MAO-Komponente	l/g
v_{SiO_2}	spezifisches Volumen des Kieselgels	l/g
v_{pore,SiO_2}	spezifisches Porenvolumen des Kieselgels	l/g
$v_{pore,CAT}$	spezifisches freies Porenvolumen des Katalysators	l/g
w_0	Massenanteil der Schmelze zum Zeitpunkt Null (Polymermasse)	-
w_{Al}	Massenanteil des Aluminiums	-
w_{CAT}	Massenanteil des Katalysators	-
w_L	Massenanteil der Schmelze zum Zeitpunkt t	-
w_{MAO}	Massenanteil des MAOs	-
$w_{Metallocen}$	Massenanteil der Metallocenkomponente	-
w_{SiO_2}	Massenanteil des Kieselgels	-
w_{Zr}	Massenanteil Zirconium	-

Griechische Buchstaben:

α_a	äußerer Wärmeübergangskoeffizient	W/(m²·K)
$\alpha_{Part,Gas}$	Wärmeübergangskoeffizient zwischen Partikel und Gasphase	W/(m²·K)
ΔH	Gesamtenthalpie	J/mol
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	J/mol
ΔH_S	Lösungsenthalpie	J/mol
$\Delta T_{Part,Gas}$	Temperaturgradient im Film zwischen Partikel und Gasphase	K
ε_{Agglo}	Porosität im Partikelagglomerat	-
ε_{CAT}	Porosität des Katalysatorkorns	-
η	Effektivität des Katalysators	-

λ_{Gas}	Wärmeleitfähigkeit der Gasphase	W/(m·K)
λ_i	innere Wärmeleitfähigkeit im Partikel	W/(m·K)
$\lambda_{Polymer}$	Wärmeleitfähigkeit des Polymers	W/(m·K)
ρ_C	Dichte der kristallinen Phase	kg/m³
ρ_{CAT}	Dichte des Katalysators	kg/m³
ρ_L	Dichte der Schmelze	kg/m³
ρ_{MAO}	Dichte des MAOs	kg/m³
ρ_{PE}	Polymerdichte	kg/m³
ρ_{SiO_2}	Dichte des Kieselgels	kg/m³
Φ	Thiele-Modul	-

14 Literaturverzeichnis

1 *Abboud, M*; Masters Thesis: "Videomicroscopy for Fast Screening of Polymerzation Catalysts", Technische Universität Berlin, (2002).

2 *Abboud M*, Kallio K, Reichert K; "Videomicroscopy for Fast Screening of Polymerzation Catalysts", Submitted to Chem. Eng. Technol., (2003).

3 *Alexandre M, Pluta M, Dubois P, Jerome A*; "Metallocene Catalyzed Polymerization of Ethylenen in the Presence of Graphite, 1", Macromol. Chem. Phys., (2001) 2239-2246.

4 *Alt HG, Köppl A*; "Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization", Chem. Rev., (2000) 1205-1221.

5 Baerns M, Hofmann H, Renken A; „Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1", Georg Thieme, Stuttgart, (1987).

6 *Bartke M, Reichert K*; "Berechnung von Molmassenverteilungen bei Polyreaktionen mit Standard-Simulationsprogrammen", Chem. Ing. Tech., 71, 11, (1999) 1310-1314.

7 *Bartke M, Reichert K*; "Calculation of Molecular Weight Distributions of Polymerization Reactions Using Standard Simulation Software", Chem. Eng. Technol., 23, 12, (2000) 1062-1065.

8 *Bartke M*; Dissertation: „Gasphasenpolymerisation von Butadien. Kinetische Untersuchungen im Minireaktor und Modellierung", Technische Universität Berlin, (2002).

9 *Bartke M, Reichert K*; "Gas-Phase Polymerization of Butadiene. Data Aquisition using Minireaktor Technology and Particle Modeling", J. Appl. Polym. Sci., 87, (2003) 270-279.

10 *Baumann T*; "Interner Report", (1999).

11 *Behr A*; "Ziegler Processes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt, (Electronic Release), Wiley-VCH, (2000).

12 *Böhm LL*; "Katalysatoren, Verfahren und Produkte: Entscheidende Elemente jeder Polyolefin-Technologie," in DECHEMA e. V., Hg., DECHEMA-Jahrestagungen '95, (Kurzfassungen, Band III, (1995) 77-83.

13 *Bonini F, Fraaije V, Fink. G*; "Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modelling", J. Polym. Sci.: A: Polym. Chem., 33, (1995) 2393-2402.

14 *Borealis Polymers Oy*; Mitteilung, (2000).

15 *Borealis Polymers Oy*; Borstar PE, www.borealisgroup.com, (2003).

16 *Bronkhorst*; Fluidat on the net, www.fluidatnet.de, (2002).

17 *Buls VW, Higgins TL*; "A Particle Growth Theory for Heterogeneous Ziegler Polymerization", J. Polym. Sci.: A-1: Polym. Chem., 8, (1970) 1037-1053.

18 *Chen EY, Marks TJ*; "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, (2000) 1391-1434.

19 *Conner WC, Webb SW, Spanne P, Jones KW*; "Use of X-Ray and Synchroton Microtomography To Characterize Polyethylene Polymerization Particles", MacromMacromolecules, 23, (1990) 4742-4747.

20 *Marques MFV, Henriques CA, Monteiro JLF, Menezes SMC, Coutinho FMB*; "Bis (cyclopentadienyl)zirconium dichloride supported on zeolites for ethylene polymerization", Macromol. Chem. Phys., 198, (1997) 3709-3717.

21 *Coutinho FMB, Marques MFV, Henriques CA, Monteiro JLF, Menezes SMC*; "Ethylene polymerization with Cp2ZrCl2 supported on dealuminated Y zeolite", Polymer Bulletin, 39, (1997) 567-571.

22 *Crabtree J, Grimsby F, Nummelin A, Sketchley J*; "The Role of Diffusion in the Ziegler Polymerisazion of Ethylene", J. appl. Polym. Sci., 17, (1973) 959.

23 *Eberstein C*; Dissertation: "Gasphasenpolymerisation von Butadien - Kinetik, Partikelbildung und Modellierung", Technische Universität Berlin, (1997).

24 *Eberstein C, Garmatter B, Reichert K, Sylvester G*; "Gasphasenpolymerisation von Butadien", Chem. Ing. Tech., 68, (1996) 820-823.

25 Eggert M; Dissertation: "Polymerisation von Ethylen mit Metallocen-Katalysatoren in der Gasphase" Universität Essen, Essen (1999).

26 *Estenoz D, Chiovetta MG*; "A Structural Model for the Catalytic Polymerization of Ethylene Using Chromium Catalysts. Part I: Description and Solution", Polym. Eng. Sci., 36, 17, (1996) 2208-2228.

27 *Estenoz D, Chiovetta MG*; "A Structural Model for the Catalytic Polymerization of Ethylene Using Chromium Catalysts. Part II: Thermal Effects", Polym. Eng. Sci., 36, 17, (1996) 2229-2240.

28 *Ferrero M, Chiovetta MG*; "Effects of Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. I: The Effects of Grain Size and Structure", Polym. Eng. Sci., 27, 19, (1987) 1436-1447.

29 *Ferrero M, Chiovetta MG*; "Effects of Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. II: Microparticle Diffusion and Reaction Effects", Polym. Eng. Sci., 27, 19, (1987) 1448-1460.

30 *Ferrero M, Chiovetta MG*; "Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. III: Bulk Polymerization Process Simulation", Polym. Eng. Sci., 31, 12, (1991) 886-903.

31 *Ferrero M, Chiovetta MG*; "Effects of Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. IV: Comparision Between Gas Phase and Bulk Polymerization Processes", Polym. Eng. Sci., 31, 12 (1991) 904-911.

32 *Fink G, Steinmetz B, Zechlin J, Przbyla C, Tesche B*; "Propene Polymerisation with Silica-Supported Metalocene/MAO Catalysts", Chem. Rev., 100, (2000) 1377-1390.

33 *Floyd S, Choi KY, Taylor TW, Ray WH*; "Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis IV. Modelling of Heat and Mass Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary Layer", J. Appl. Polym. Sci., 31, (1986) 2231-2265.

34 *Floyd S, Choi KY, Taylor TW, Ray WH*; "Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis VI. Effect of Particle Heat and Mass Transfer Resistance in the Polymer Particle on Polymerization Behavior and Polymer Properties", J. Appl. Polym. Sci., 31, (1986) 1021-1065.

35 *Garbassi F, Gila L, Proto A*; "Metallocenes: New Catalysts for New Polyolefins", Polymer News, 19, (1994) 367-371.

36 *Garmatter B*; Dissertation: „Anwendungen der Mikrogravemetrie zur Erfassung kinetischer und stofftransportspezifischer Daten von Polymerisationen aus der Gasphase.“ Technische Universität Berlin, (1999).

37 *Goretzki R, Fink G, Tesche B, Steinmetz B, Rieger R, Uzick W*; "Unusual Ethylene Polymerization Results with Metallocene Catalysts Supported on Silica", J. Polym. Sci.: Part A, 37, (1999) 677-682.

38 *Hamielec AE, Soares JPB*; "Polymer Reaction Engineering - Metallocene Catalysts", Prog. Polym. Sci., 21, (1996) 651-706.

39 *Hlatky GG, Upton DJ*; "Suported Ionic Metallocene Polymerization Catalysts", Macromolecules, 29, (1996) 8019-8020.

40 *Hlatky GG*; "Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization", Chem Rev., 100, (2000) 1347-1376.

41 *Huang J, Rempel GL*; "Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Mechanistic Insights from Metallocene Systems", Prog. Polym. Sci., 20, (1995) 459-526.

42 Janiak, C; "Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", in "Metallocenes - Synthesis, Reactivity, Applications", *Togni A, Halterman RA (*Edts.), Wiley-VCH, (1999).

43 *Kallio K, Wartmann A, Reichert K*; "Effect of Light on the Activity of Metallocene Catalysts in the Gas Phase Polymerisation of Ethylene", Macromol. Rapid Commun., 22, 16, (2001) 1330-1334.

44 *Kallio K*; "Persönliche Mitteilung", (2001).

45 *Kallio K, Wartmann A, Reichert K*; "Reactivation of a Poisoned Metallocene Catalyst by Irradiation with Visible Light", Macromol. Rapid Commun., 23, 3, (2002) 187-190.

46 *Kallio K, Wartmann A, Reichert K*; "Effect of Light Exposure on UV/Vis Spectrum of (n-BuCp)2ZrCl2 based Catalyst", Macromoel. Chem. Phys., 204, 8, (2003) 1085-1089.

47 *Kaminsky W*; "Maßgeschneiderte Kunststoffe durch Metallocen-Katalysatoren", Uni hh Forschung XXXIII, Universität Hamburg Harburg (1999) 6-10.

48 *Kaminsky W*; "Metallocenes" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt, (Electronic Release), Wiley-VCH, (2000).

49 *Kissin YV*; "Olefin Polymers (Polytehylene)" in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, Band 17, Wiley, New York, (1998).

50 *Knoke S, Ferrari D, Tesche B, Fink G*; "Mikrokinetische videomikroskopische Analyse der Olefinpolymerisation durch trägerfixierte Metallocene", Angew. Chem., 115, (2003) 5244-5248.

51 *KNOKE S, KORBER F, FINK G, TESCHE B*; "Early Stages of Polypropylene Bulk Phase Polymerization with Supported Metallocene Catalysts", Macromol. Chem. Phys., 204, 4 (2003) 607-617.

52 *KORHONEN E*; "Compartmented continious stirred tank reactor for prepolymerization of polyolefin catalysts.", Abstracts and Conference Programm of ECOREP II - 2nd European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins, (2002) 68-70.

53 *KRAUSE M, ORLANDI F, SAURAGE AT, ZIETZ JR. JR*; "Aluminum Compounds, Organic" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt, (Electronic Release), Wiley-VCH, (2000).

54 *LEE D, YOON K*; "Polymerization of ethylene by using zirconocenen catalyst anchored on silica with trisiloxane and pentamethylene spacers", Macromol. Rapid Commun., 18, (1997) 427-431.

55 *LUFT G*; Hochdrucktechnik/Chemie unter Hohen Drücken, Institut für Chemische Technologie, TU Darmstadt, (WS 2002/2003).

56 *MASHIMA K, NAKAYAMA Y, NAKAMURA A*; "Recent Trends in the polymerization of alpha-Olefins Catalyzed by Organometallic Complexes of Early Transition Metals", Advances in Polymer Science, 133, (1997) 1-50.

57 *MCDANIEL MP*; "Fracturing Silica-Based Catalysts During Ethylene Polymerization", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, (1981) 1967-1976.

58 *MCDANIEL MP*; "Supported Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization", Advances In Catalysis, 33, (1985) 47-98.

59 *MENG F, YU G, HUANG B*; "Polymer-Supported Zirconocene Catalyst for Ethylene Polymerization", J. Appl. Polym. Sci. Part A, 37, (1999) 37-46.

60 *MICHAELS AS, BIXLER HJ*; "Solubility of Gases in Polyethylene", J. Polym. Sci., Vol. L, (1961) 393-412.

61 *MONTAGNA AA, DEKMEZIAN AH, BURKHART RM*; "The Evolution of Single Site Catalysis", Chemtech, Dec., (1997) 26-31.

62 *MOORE SJ, WANKE SE*; "Solubility of Ethylene und 1-Butenen in Polyethylenes", Abstracts of Oral Presentations and Poster of ECOREP I - 1st European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins, (2000) 77-80.

63 *MÜHLHAUPT R*; "Steuerung von Materialeigenschaften durch maßgeschneiderte Metallocenkatalysatoren", in DECHEMA e. V., Hg., DECHEMA-Jahrestagungen '95, Kurzfassungen, Band III, (1995) 100-101.

64 *MUSIKABHUMMA K, UOZUMI ST, SOGA K*; "Poly(4-vinylpyridine)-supported cationic bis (cyclopentadienyl)zirconocene catalyst: Developement of a new simple method to prepare polymer-supported cationic zirconocene and its application to ethylene polymerization", Macromel. Rapid. Commun., 21, (2000) 675-679.

65 *NAGEL EJ, KIRILLOV VA, RAY WH*; "Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, (1980) 372 - 379.

66 *NAIK SD, RAY WH*; "Particle Morphology for Polyolefins Synthesized with Metallocene Catalysts", J. Appl. Polym. Sci., 79, (2001) 2565-2579.

67 *Niegisch WD, Crisafulli ST, Nagel TS, Wagner BE*; "Charakterization Techniques for the Study of Silica Fragmentation in the Early Stages of Ethylenen Polymerisation", Macromeolecules, 25, (1992) 3910-3916.

68 *Pater JTM, Weickert G, van Swaiij WPM*; "New Method for Online Observation of Growing Particles", Chimia, 55, 3 (2001) 231-233.

69 *Piduhn M*; Dissetation: "Metallocenkatalysierte Polymerisation von Propen und Ethen aus der Gasphase"; Technische Universität Berlin (1999).

70 *Przybyla C, Zechlin J, Steinmetz B, Tesche B, Fink G*; "Influence of the particle size of silica support on the kinetics and the resulting polymer properties at the polypropylene polymerization with heterogeneous metallocene catalysts; Part I: experimental studies and kinetic analysis", in Walter Kaminsky, Hg., Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization - Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations, Springer, Berlin, (1999) 321-332.

71 *Przybyla C, Weimann B, Fink G*; "Influence of the particle size of silica support on the kinetics and the resulting polymer properties at the polypropylene polymerization with heterogeneous metallocene catalysts; Part II: developement of a modell as well as a mathematical simulation," in Walter Kaminsky, Hg., Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization - Recent Results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations, Springer, Berlin, (1999) 333-346.

72 *Reichert K.-H.*; Seminar zur Vorlesung "Polymerisationstechnik", TU Berlin, WS 2002/2003.

73 *Reichert K.-H.*; persönliche Mitteilung.

74 *Resconi L, Cavallo L, Fait A, Piemontesi F*; "Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts", Chem. Rev., 100, (2000) 1253-1345.

75 *Ribeiro MR, Deffieux A, Portela MF*; "Supported Metallocene Complexes for Ethylenen and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity", Ind. Eng. Chem., 36, (1997) 1224-1237.

76 Römpp Chemie Lexikon; "Kieselgele", hg. von Falbe J, Regitz M; Thieme, Stuttgart, (1989).

77 Römpp Chemie Lexikon; "Polyethylen", hg. von Falbe J, Regitz M; Thieme, Stuttgart, (1989).

78 *Roscoe SB, Gong. C.; Frechet JMJ, Walzer JF*; "Functionalized Polystyrene as a Versatile Support for Olefin Polymerization Catalysts", J. Appl. Polym. Sci. Part A, 38, (2000) 2979-2992.

79 *Soares JPB, Hamielec AE*; "Metallocene/Alumoxane Catalysts for Olefin Polymerization. A Review", Polymer Reaction Engineering, 3, 2, (1995) 131-200.

80 *Steinmetz B, Tesche B, Przbyla C, Zechlin J, Fink G*; "Polypropylene growth on silica supported metallocene catalysts: a microscopic study to explain kinetic behavior especially in early polymerization stages", Acta Polymer, 48, (1997) 392-399.

81 *Steinmetz B, Przbyla C, Zechlin J, Fink G, Tesche B*; "Comparison of Electron Microscopic and Kinetic Studies of Supported Metallocene and Classical Ziegler Catalysts for Polypropylene Polymerization," in Reichert K, Moritz H, Hg., 6th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin, 5-7 October,

1998, (Dechema Monographien, Band 134Wiley-VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, (1998), 147 - 156.

82 *Stork M, Koch M, Klapper M, Müllen K, Gregorius H, Rief U*; "Ethylenen polymerization using crosslinked polystyrene as support for zirconocene dichloride/methylalumoxane", Makromol. rapid Commun., 20, (1999) 210-213.

83 *Szymura JA, Dalla Lana IG, Fiedorow RZPA*; "A Novel Laboratory Slurry Reactor for Ethylene Polymerization Studies", Macromolecules, 29, (1996) 3103-3110.

84 *Tritto I, Mealares C, Sacchi MC, Locatelli P*; "Methylalumoxane: NMR analysis, cryoscopic measurements and cocatalytic ability in ethylene polymerization", Macromol. Chem. Phys., 198, (1997) 3963-3977.

85 *van Krevelen DW*; "Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; Their Nummerical Estimation and Prediction From Additive Group Contributions", Elsevier, Amsterdam, (1990).

86 *VKE - Verband Kunststofferzeugende Industrie e. V*; Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen, www.vke.org, (2002).

87 *von Gilardi R*; Studienarbeit: "Videomikroskopische Untersuchungen der Gaspahsenpolymerisation am Beispiel von Butadien", TU Berlin (2000).

88 *Wang L, Zhang PY, Jiang S, Feng LX*; "Study of Ethylene Polymerization Catlyzed by nBu.Cp2ZrCl2/MAO Catalytic System and Their Polymerizatiopn Kinetics", J. Appl. Polym. Sci., 81, (2001) 3186-3189.

89 *Weckhuysen BM, Rao RR, Pelgrims J, et al*; "Synthresis, Spectroscopy and Catalysis of [Cr acac3] Complexes Grafted onto MCM-41 Materials: Formation of Polyethylene Nanofibres within Mesoporous Crystaline Aluminosilicates", Chem. Eur. J., 6, 16, (2000) 2960-2970.

90 *Weist EL, Ali AH, Naik BG, Conner CW*; "Morpholygical Study of Supported Chromium Polymerization Catalysts. 2. Initial Stages of Polymerization", Macromolecules, 22, (1989) 3244-3250.

91 *Welsh WA*; "Silica/Silica Gel" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt, (Electronic Release), Wiley-VCH, (2000).

92 *Whiteley K, Heggs TG, Koch H, Mawer RL, Immel W*; "Polyolefins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edt., Wiley-VCH, (2000).

93 *Yermakow YI, Mikhalchenko VG, Breskow VS, Grabowskii YP, Emirova IV*; Plast. Massy, 9, (1970) 7.

94 *Zechlin J, Steinmetz B, Tesche B, Fink G*; "Developement of a refined poly (propylene) growth model for silica supported metallocene catalyst systems", Macromol. Chem. Phys., 201, (2000) 515-524.

95 *Zechlin J, Hauschild K, Fink G*; "Silica supported metallocene/MAO-systems: comparision of the polypropylene growth during bulk phase polymerization with slurry phase experiments", Macromol. Chem. Phys., 201, (2000) 597-603.

96 *Zöllner K, Reichert K*; "Gas phase polymerization of butadiene - kinetics, particle size distribution, modeling", Chem. Eng. Sci., 56, (2001) 4099-4106.

97 *Zöllner K*; Dissertation: "Modellierung der Gasphasenpolymerisation von Butadien basierend auf Experimenten in der gerührten Schüttung und am Einzelpartikel", Technische Universität Berlin (2001).

98 *ZÖLLNER K, REICHERT K*; "Videomikroskopie zur Untersuchung der heterogenen Gasphasenpolymerisation", Chem. Ing. Tech., 73, 7, (2001) 849-852.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name:	Carsten Wolfgang Ihmels
Geburtsdatum/-ort:	13.06.1973 in Delmenhorst
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Ausbildung:

1979 – 1983	Grundschule, Delmenhorst
1983 – 1985	Orientierungsstufe, Delmenhorst
1985 – 1992	Gymnasium, Delmenhorst, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
09/1992 – 11/1993	Zivildienst, „Jugendhaus Düsternort“, Delmenhorst
10/1993 - 05/1999	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Studiengang Diplom-Chemie
06/1999 – 03/2000	Diplomarbeit „*Reaktionskinetische Untersuchungen zur metall-katalysierten Aminierung von Ethylenglykol in der flüssigen Phase*“, Institut für Technische Chemie II, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg (Prof. F. Rößner). Die Untersuchungen wurden am Department of Chemical Engineering der University of Cape Town (A/Prof. E. van Steen) in Südafrika durchgeführt.
08/2000 – 04/2004	Technische Universität Berlin, Institut für Chemie (Fachgruppe Technische Chemie), Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. K.-H. Reichert