

Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Propylen mit neuartigen Ziegler-Natta Katalysatoren in Gas- und Flüssigphase.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marian Patzlaff

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

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr. -Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. M. Lerch

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. K.-H. Reichert

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. R. Schomäcker

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17.07.2006

Berlin 2006

D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit in der Zeit von Okt. 2002 bis Juni 2006 in der Fachgruppe Technische Chemie des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Reichert für die interessante Aufgabenstellung und seine ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit. Ebenso möchte ich mich bei Peter Denifl (BOREALIS) bedanken, für die zur Verfügung gestellten Katalysatoren sowie für die experimentelle Einarbeitung. Herrn Prof. Dr. Michael Bartke danke ich für die Anregungen zur Arbeit und Herrn Prof. Dr. Reinhard Schomäcker danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Darüber hinaus möchte ich mich ganz herzlich bei Annette Wittebrock bedanken, die mich experimentell prima unterstützt hat. Bei Tino Lehmann bedanke ich mich für seinen Beitrag zur Modellierung im Rahmen einer Studienarbeit sowie bei Mehtap Özaslan und Frédéric Hasché für ihre Beiträge im Rahmen eines Praktikums.

Darüber hinaus möchte ich mich bedanken bei Astrid Müller für die DSC-Analysen, bei Herrn Nissen vom ZELMI für die zahlreichen REM-Aufnahmen, bei Herrn Göbbels von der BAM für die CT-Aufnahmen sowie bei Frau Soderberg von Borealis für die GPC- und BET-Analysen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Veronika Schott „Schotti“ bedanken, die mich oft mit Leckereien und Vitaminen stärkte und immer ein offenes Ohr hatte.

Für die sehr angenehme Atmosphäre sowie die nicht nur fachlichen Diskussionen möchte ich mich bei Annegred Bögel, Fatemeh Ahmadnian sowie bei meinen ehemaligen Kollegen Carsten Ihmels, Lothar Gröschel, Mohammed Abboud und Ali El-Toufaili bedanken. Ebenso danke ich dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Schomäcker für die willkommene Abwechslung außerhalb von Wissenschaft und Forschung.

Der größte Dank gilt meinen Eltern für die Unterstützung während meines gesamten Studiums sowie meiner Freundin Nina, die mir die freie Zeit auf wunderbare Weise versüßte.

Abstract

In this work the kinetic of propylene polymerization with novel *Ziegler-Natta*-catalysts was studied. Experiments were performed in a stirred tank mini reactor (100 ml) in liquid and gaseous propylene. Four different catalysts, developed by *Borealis Polymers Oy*, were used: Two in-situ supported non porous catalysts and two external supported porous catalysts (with SiO_2 or MgCl_2).

It was found that non porous catalysts can polymerize on the same activity level as standard catalyst systems. Scanning electron micrograph of polymer particles showed that their morphology is a replication of catalyst particles depending on support material and method of synthesis. Particles formed by in-situ supported catalysts are spherically shaped but with broken structures. In contrast, particles produced with SiO_2 supported catalyst are irregularly shaped with a porous structure. Moreover, monomer sorption studies on polymer powder indicate that the effective diffusion coefficient increases with increasing polymer particles size.

For liquid phase polymerization a new method of kinetic evaluation was developed. Therefore a relation between observed pressure decay and change of reaction mixture composition with polymerization time described by vapour liquid equilibrium was used in order to determine activity- time-curves. The activity-time-curves don't indicate any activation period. After starting on a high level only polymerization rate decay was observed. Thus for kinetic modelling one simple model including propagation and deactivation reaction only was used. Depending on the polymerization process the reaction order of deactivation was varied from 1 for liquid phase polymerization to 2.5 in case of gas phase polymerization.

Gel permeation chromatography measurements show a monomodal molar mass distribution with polydispersities between 4 and 7. With the assumption of two or three types of active sites, the molar mass distribution was modelled by adding a transfer reaction to the kinetic scheme.

By modelling of heat transfer no change of particle temperature was found. Mass transport limitation affects polymerization mainly in the early stage resulting in a larger *Thiele* modulus.

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polymerisation von Propylen mit neuartigen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren, entwickelt bei *Borealis Polymers Oy*, in Gas- und Flüssigphase untersucht. Verglichen wurden zwei in-situ geträgerte unporöse Katalysatoren sowie zwei extern auf SiO_2 oder MgCl_2 geträgerte poröse Katalysatoren.

Ein Vergleich der verwendeten Katalysatoren zeigte, dass auch unporöse Katalysatoren vergleichbare Aktivitäten wie poröse Katalysatoren erzielen können. Mit MgCl_2 als Träger (in-situ und extern) entstanden sphärische Partikel, während der Silika geträgerte Katalysator unregelmäßig geformte Partikel produzierte. Anders als die extern geträgerten Katalysatoren, die kompakte und poröse Polymerpartikel erzeugten, produzierten die in-situ hergestellten Katalysatoren unporöse und aufgebrochene Polymerpartikel. Sorptionsmessungen des Polymerpulvers zeigten eine Zunahme der Monomerdiffusion mit zunehmender Partikelgröße.

Für die Flüssigphasenpolymerisation wurden die Aktivitäts-Zeit-Verläufe mit einer neuen Methode ermittelt. Danach wurde aus dem experimentell beobachteten Druckabfall während der Polymerisation mit Hilfe von Phasengleichgewichtsberechnungen die Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Reaktor berechnet, aus der dann die Aktivitäts-Zeit-Verläufe abgeleitet werden konnten.

Die Aktivitäts-Zeit-Verläufe zeigten ausgehend von einer Anfangspolymerisationsrate einen stetigen Geschwindigkeitsabfall. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen war keine Aktivierungsphase erkennbar. Daher wurde die Kinetik mit einem einfachen Modell bestehend aus Wachstums- und Deaktivierungsreaktion modelliert. Der Geschwindigkeitsabfall ist abhängig vom Polymerisationsprozess, und wurde daher mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen modelliert.

Die analysierten Polymerproben weisen monomodale Molmassenverteilungen mit einer Polydispersität zwischen 4 und 7 auf. Die Molmassenverteilung wurde unter Annahme von zwei bzw. drei aktiven Zentren, die jeweils von Beginn an vorliegen, modelliert, wobei das Dreizentrenmodell die experimentellen Daten am besten wiedergibt. Die Modellierung des Wärme- und Stofftransports mit dem Uniform-Site-Modell ergab keinen signifikanten Einfluss des Wärmetransports, und nur einen mäßigen Einfluss des Stofftransports.

1	EINLEITUNG	1
1.1	Wirtschaftliche Bedeutung von Polymeren	1
1.2	Geschichte und Verwendung des Polypropylens.....	3
1.3	Herstellung von Polypropylen.....	4
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
2.1	ZIEGLER-NATTA-Polymerisation.....	7
2.1.1	Mechanistische Aspekte der ZIEGLER-NATTA-Polymerisation.....	7
2.1.1.1	Die Aktivierung des Katalysators	8
2.1.1.2	Wachstum der Polymerketten.....	11
2.1.1.3	Kettenübertragung und Kettenabbruch.....	13
2.1.1.4	Deaktivierung des Katalysators	13
2.1.2	Formalkinetische Ansätze	14
2.1.3	Molmasse und Molmassenverteilung.....	18
2.1.4	Ermittlung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation	24
2.1.5	Ermittlung der Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation	25
2.2	Stoff- und Wärmetransport im Polymer.....	28
2.2.1	Stoffbilanzierung mit Uniform-Site-Modell.....	30
2.2.2	Wärmebilanzierung mit Uniform-Site-Modell.....	34
2.3	Phasengleichgewichte.....	37
2.3.1	Fugazität und Fugazitätskoeffizient	40
2.3.2	Zustandsgleichungen	42
2.3.3	Molvolumen und Fugazität aus Zustandsgleichungen	44
2.3.4	Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte	46
2.4	Löslichkeit von Monomer im Polymer	50
2.4.1	Henry-Gesetz.....	50
2.4.2	Flory-Huggins-Theorie.....	51
3	EXPERIMENTELLE ARBEITEN	53
3.1	Durchführung von Polymerisationen.....	53
3.1.1	Polymerisationsanlage.....	53

3.1.2	Eingesetzte Katalysatoren	56
3.1.3	Aktivierung des Katalysators	57
3.1.4	Polymerisation in Flüssigphase	58
3.1.5	Polymerisation in Gasphase	59
3.1.6	Herstellung von Polymermembranen	60
3.2	Durchführung von Sorptionsmessungen.....	61
3.2.1	Aufbau der Sorptionsapparatur	61
3.2.2	Durchführung von Sorptionsmessungen	62
3.3	Polymeranalysen.....	63
3.3.1	Bestimmung der Kristallinität	63
3.3.2	Bestimmung der Porosität	63
3.3.3	Bestimmung der Schüttdichte des Polymerpulvers	63
3.3.4	Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung.....	64
3.3.5	Bestimmung der Polymermorphologie.....	64
3.3.5.1	Rasterelektronenmikroskopie	64
3.3.5.2	Computertomographie	64
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	66
4.1	Katalysatoraktivität	66
4.1.1	Einfluss der Aktivierungslösung	66
4.1.2	Einfluss der Prozessführung.....	68
4.1.2.1	Die Katalysatoraktivität bei der Flüssigphasenpolymerisation.....	68
4.1.2.2	Die Katalysatoraktivität bei der Gasphasenpolymerisation.....	70
4.1.2.3	Einfluss von Wasserstoff	71
4.2	Analyse wichtiger Polymereigenschaften.....	72
4.2.1	Partikelgrößenverteilungen	72
4.2.2	Polymermorphologie mit Kat. 1	74
4.2.3	Polymermorphologie mit Kat.2.....	80
4.2.4	Polymermorphologie mit Kat.3	83
4.2.5	Polymermorphologie mit Kat.4.....	85
4.2.6	Schüttdichte des Polymerpulvers	86
4.2.7	Bestimmung der Kristallinität und Isotaktizität	88
4.3	Bestimmung der Monomerlöslichkeit im Polymer	90

4.4	Die Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation	94
4.4.1	Berechnung des Molvolumens	96
4.4.2	Ermittlung der Polymerisationsrate aus Druckabfall-Messungen	98
4.4.3	Modellierung der Kinetik	107
4.4.3.1	Formulierung des kinetischen Modells	107
4.4.3.2	Berechnung der Monomerkonzentration im Polymer	110
4.4.3.3	Polymerisationskinetik mit Katalysator 1	112
4.4.3.4	Polymerisationskinetik mit Katalysator 2	115
4.4.3.5	Polymerisationskinetik mit Katalysator 3	119
4.4.3.6	Polymerisationskinetik mit Katalysator 4	122
4.4.4	Ermittlung von Molmasse und Molmassenverteilung	125
4.4.5	Modellierung der Molmasse und Molmassenverteilung	127
4.4.6	Zusammenfassung der Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation	130
4.5	Ermittlung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation	132
4.5.1	Ermittlung der zeitlichen Verläufe der Polymerisationsrate	134
4.5.2	Modellierung der Kinetik	136
4.5.2.1	Formulierung des kinetischen Modells	136
4.5.2.2	Polymerisationskinetik mit Katalysator 1	140
4.5.2.3	Polymerisationskinetik mit Katalysator 2	148
4.5.2.4	Polymerisationskinetik mit Katalysator 3	151
4.5.2.5	Polymerisationskinetik mit Katalysator 4	154
4.5.3	Ermittlung von Molmasse und Molmassenverteilung	157
4.5.4	Modellierung von Molmasse und Molmassenverteilung	159
4.5.5	Zusammenfassung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation	161
4.6	Stoff- und Wärmetransport im Polymer	164
4.6.1	Ermittlung der Monomerdiffusion im Polymer	164
4.6.2	Modellierung mit dem Uniform-Site-Modells	173
5	ZUSAMMENFASSUNG	181
6	ANHANG	184
7	SYMBOLVERZEICHNIS	192
8	LITERATURVERZEICHNIS	197

1 Einleitung

1.1 Wirtschaftliche Bedeutung von Polymeren

Heutzutage gehören Polymere mengenmäßig zu den wichtigsten industriellen Produkten. Im Jahr 2004 wurden volumenmäßig mit 224 Mrd. Liter fast doppelt so viele Polymere (incl. Klebstoffe, Beschichtungen und Dispersionen) hergestellt wie Stahl (133 Mrd. Liter) ^[1]. Den Spitzenplatz unter den Polymeren belegt das Polyethylen (PE), gefolgt vom Polypropylen (PP) und Polyvinylchlorid (PVC). Zu den viel produzierten Polymeren gehören darüber hinaus: Polystyrol/Expandiertes Polystyrol (PS/EPS), Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethan (PUR) sowie Blockcopolymeren wie Acrylsäure/Butadien/Styrol (ABS), Styrol/Acrylnitril (SAN) und Acrylnitril/Styrol/Acrylester (ASA). Eine Übersicht der Produktionsmengen ausgewählter Polymere, bezogen auf das Jahr 2004, zeigt Abb. 1-1.

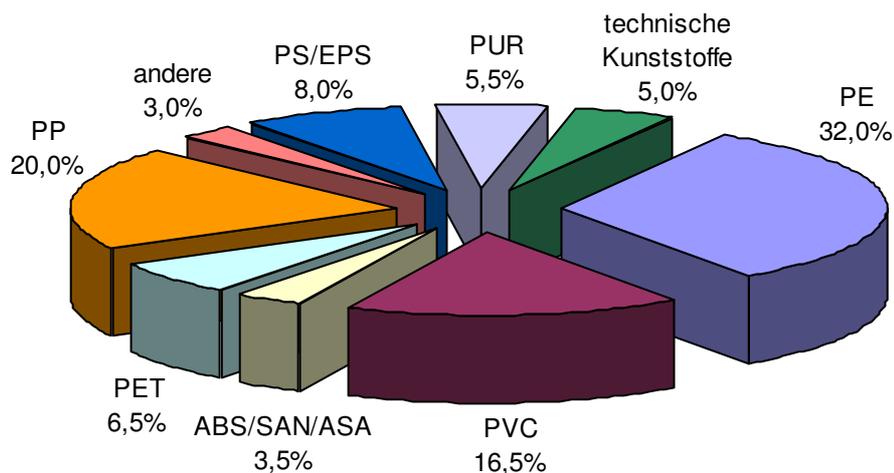


Abb. 1-1: Kunststoffproduktion weltweit 2004 unterteilt in verschiedene Polymere (in %) ^[1]

Den weltweiten Jahresverbrauch ausgewählter Polymere enthält Abb. 1-2. Die Daten beziehen sich darin auf das Jahr 2004 und wurden darüber hinaus für 2010 anhand jährlicher Wachstumsraten prognostiziert. Die größte Steigerungsrate von jährlich 8,5 % wird für das PET erwartet, aus dem die bekannten Getränkeflaschen bestehen. Vom Polyurethan, bekannt als Bauschaum zum Abdichten von Fenstern und Türen, sowie vom PE und PP wird jeweils eine jährliche Steigerungsrate von immerhin noch 5,5 % erwartet.

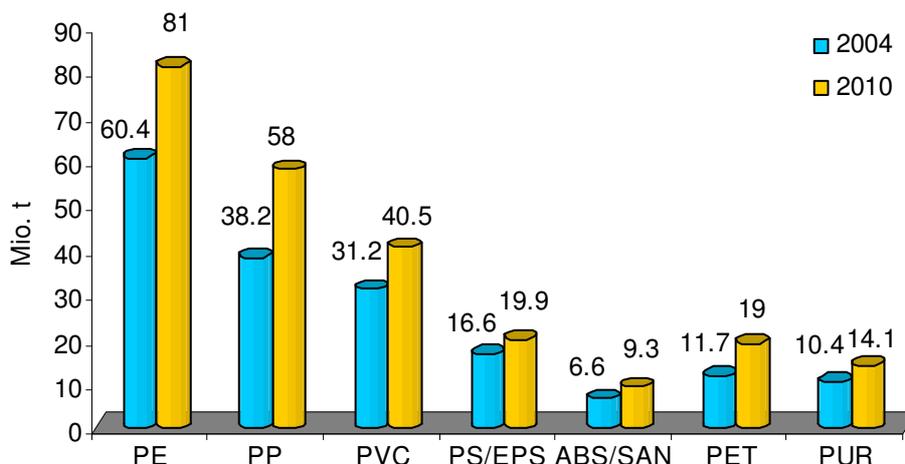


Abb. 1-2: Weltweiter Polymerverbrauch für 2004 und prognostiziert für 2010 ^[1]

Polymere finden heute in nahezu allen Lebensbereichen Anwendung. Eine auf Deutschland bezogene Übersichtsgrafik (Abb. 1-3) schlüsselt die Anwendungsgebiete für Polymere auf. Die größten Polymerabnehmer sind die Verpackungsindustrie (Getränkeflaschen, Kisten, etc.) sowie das Baugewerbe (Dämmstoffe, Rohre, Abdichtungen, Beläge etc.).

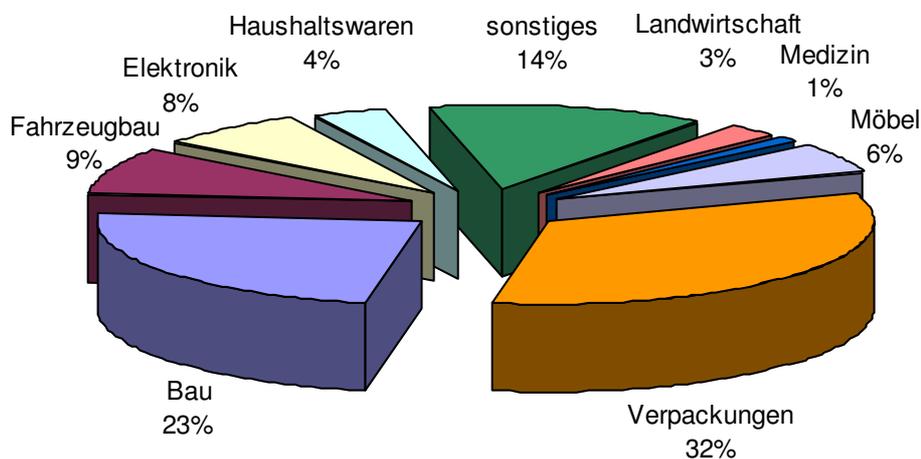


Abb. 1-3: Einsatzgebiete von Kunststoffen in Deutschland in % (2003) Quelle: Consultic entnommen aus ^[1]

1.2 Geschichte und Verwendung des Polypropylens

Die ersten Prozesse zur Synthese von Polyolefinen (PE, PP) waren radikalischer oder kationischer Natur, wobei im Falle des PP's ein ölartiges Produkt aus niedermolekularen, hochverzweigten und ataktischen Molekülen entstand^[2]. Erst die Entdeckung der Polymerisation von Ethylen mit Hilfe von $\text{TiCl}_4\text{-AlR}_3$ durch *Ziegler* und die anschließende Übertragung auf die Polymerisation von Propylen durch *Natta* 1954 verhalfen dem Polypropylen zum Durchbruch.

Diese nach ihren Entdeckern benannten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren ermöglichten erstmals die Herstellung von isotaktischem Polypropylen^[3]. Die sich daraus ergebenden besseren Materialeigenschaften verhalfen den Polyolefinen letztendlich zu neuen vielseitigen Anwendungsbereichen. Seitdem entwickelte sich das PP, wie zuvor erwähnt, zum zweitwichtigsten Polymer nach dem PE. Für die *Ziegler-Natta*-Katalysatoren, die die Polymerherstellung revolutionierten, erhielten beide Entdecker 1963 den Nobelpreis in Chemie.

Positiv auf die Materialeigenschaften des PP's wirken sich die hohe Kristallinität, eine vergleichsweise niedrige Dichte ($0,85\text{-}0,94\text{ g/cm}^3$) sowie ein hoher Schmelzpunkt ($160\text{ - }176\text{ °C}$) aus^[4]. Zu den materiellen Nachteilen des reinen Polypropylens gehören eine geringe Kältebeständigkeit (Glasübergangstemperatur T_g um 0 °C) verbunden mit einer hohen Sprödigkeit^[2], die sich jedoch durch Copolymerisation mit Ethylen beseitigen lassen^[5].

Polypropylen wird unter anderem für Verpackungen, Behälter, Folien, Fasern, Platten, Gehäuseteile (Haushaltsgeräte, Werkzeugmaschinen), Gartenmöbel oder Schläuche verwendet. Da Polypropylen lebensmittelecht ist, wird daraus unter anderem die bekannte Tupperware® hergestellt^[6]

1.3 Herstellung von Polypropylen

Polypropylen setzt sich aus n-Propyleneinheiten zusammen, wobei aufgrund der Stellung der Methylgruppen der Propyleneinheiten drei verschiedene Strukturen möglich sind, die Abb. 1-4 veranschaulicht.

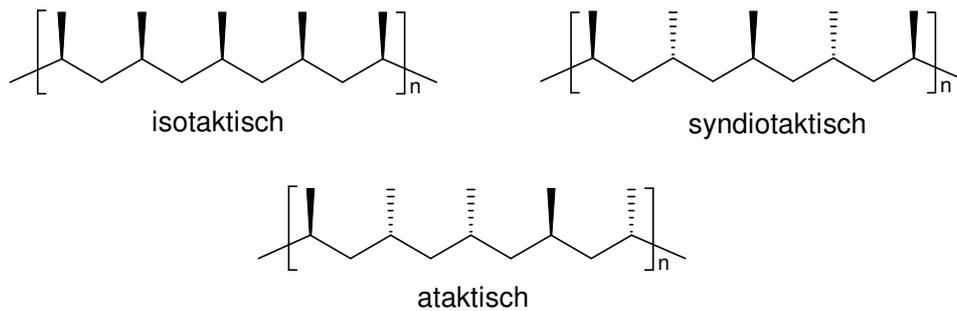


Abb. 1-4: Mögliche Regiostrukturen beim Polypropylen

Neben den bereits erwähnten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren werden in zunehmendem Maße Metallocene (homogene Katalysatoren) für die Polymerisation von PP verwendet. Bereits Ende der fünfziger Jahre wurden erste Metallocene für die Olefinpolymerisation entwickelt, wie z.B. das Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid ($\text{Cp}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_2$)^[7].

Einen bedeutenden Fortschritt zur Entwicklung hochaktiver Metallocene stellte die Entdeckung von REICHERT et al.^[8] dar, dass Spuren von Wasser, welches bislang nur als Katalysatorgift galt, die durch Aluminiumalkyle aktivierten Metallocenkatalysatoren in aktivere Systeme umwandeln kann. Von KAMINSKI und SINN^[9] wurde das Methylalumoxan (MAO) entwickelt, das durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium entsteht, und als hochaktiver Cokatalysator bei der Metallocenpolymerisation eingesetzt wird.

Anfang der achtziger Jahre stellte BRINZINGER^[10] chirale, konformativ fixierte ansa-Metallocene her, die erstmals eine stereoselektive Polymerisation ermöglichten. Zudem konnten sie Copolymere mit gleichmäßiger Comonomerverteilung herstellen, was dem Polymer aufgrund verbesserter Materialeigenschaften zusätzliche Anwendungsbereiche eröffnete.

Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich *Ziegler-Natta*-Katalysatoren eingesetzt wurden, werden diese im Folgenden detaillierter beschrieben. Die Basis dieser Katalysatoren bildet eine Komplexverbindung aus TiCl_4 und AlR_3 . Die Abb. 1-5 zeigt verschiedene Entwürfe für ein Titan-Aluminium-System.

Einen bimetallicen Charakter besitzen die Strukturen I und II, während Komplex III monometallic ist. Dabei liegt den Strukturen I und III ein monometallicher Polymerisationsmechanismus zu Grunde, wohingegen Komplex II nach einem bimetallicen Mechanismus polymerisiert.

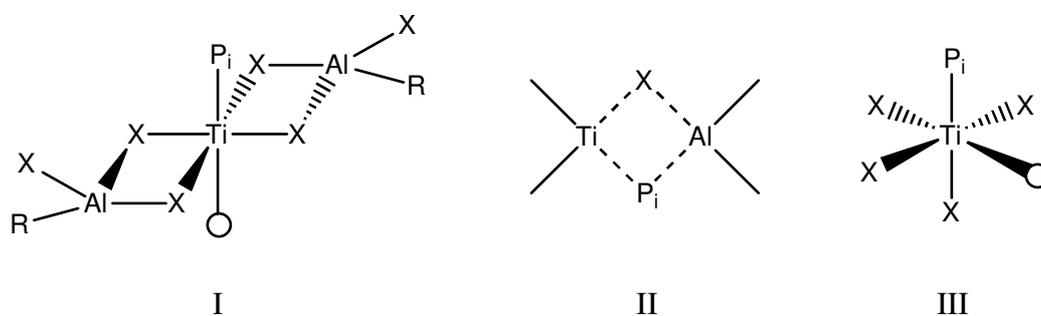


Abb. 1-5: Mögliche Strukturen für heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren; R: Substituent, X: Anion (z. B. Cl), ○: unbesetzte Ligandenstelle, P_i: Polymerkette ^[11]

Erstmals wurde großtechnisch isotaktisches Polypropylen 1957 durch die Firma Montecatini mit einer so genannten ersten Katalysatorgeneration ($\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3$) hergestellt. Diese erwies sich jedoch als nur schwach aktiv und produzierte zudem nur Polymer mit einer geringen Isotaktizität. Die darauf folgende zweite Katalysatorgeneration beinhaltet einen donor-modifizierten TiCl_3 Katalysator, der mit AlEt_2Cl aktiviert wurde. Dieser konnte zwar die Aktivität verdreifachen sowie die Isotaktizität auf bis zu 95 % erhöhen, dennoch erforderte er die Entfernung jeglicher Katalysatorrückstände aus dem Produkt ^[12].

Zu einem Quantensprung in der Aktivität führte der Einsatz von MgCl_2 -getragerten $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ Katalysatoren (dritte Generation), deren Rückstände im Polymer aufgrund ihres nur sehr geringen Anteils verbleiben konnten. Durch die Verwendung von Lewis Basen als internen Donor, wie z.B. Ester von aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren, erfolgte die Polymerisation zudem stereoselektiver. Gleichzeitig verhinderten die Lewis-Basen eine mögliche Agglomeration der Katalysatorfragmente ^[13, 14].

Die Beobachtung von GALLI et al. ^[15, 16], dass sphärische MgCl₂-geträgerte Katalysatoren ebenso sphärische Polymerpartikel produzieren, führte zur Entwicklung einer vierten Katalysatorgeneration. Durch die nun möglich gewordene Steuerung der Morphologie von Katalysator und Polymer konnte bei diesen Katalysatoren das Extrudieren und anschließende Pelletieren des Polymers entfallen.

Heutzutage werden heterogene *Ziegler-Natta*-Katalysatoren großtechnisch in Schlaufenreaktoren (Suspension-Verfahren) oder in Wirbelschichtreaktoren (Gasphasen-Verfahren) eingesetzt, wobei es zu jedem mehrere Prozessvarianten gibt. Die nachfolgend in Klammern genannten Firmen stehen für die heutige Produktion. Sie stellen entweder Zusammenschlüsse von Firmen dar, die den Prozess einst entwickelten, oder haben die Produktionslizenz erworben.

Beim Spheripol[®]-Prozess (Basell) erfolgt die Polymerisation in flüssigem Propylen in zwei hintereinander geschalteten Doppel-Schlaufenreaktoren. Dem flüssigen Propylen werden kontinuierlich Katalysator sowie kleine Mengen Wasserstoff zugeführt. Die Reaktion läuft bei ca. 33 bar und bei Temperaturen von 70 bis 80 °C ab. Nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von rund zwei Stunden wird das gebildete Polypropylenpulver nach der Aufarbeitung (Abtrennen von Propylen-Resten und Trocknung) zur Weiterverarbeitung als Granulat ausgetragen ^[17].

Beim Hypol[®]-Prozess (Mitsui Chemical) wird erst flüssiges Propylen in einem Schlaufenreaktor und anschließend in einem Gasphasenreaktor weiter polymerisiert ^[6]. Beim Borstar[®]-Prozess (Borealis) wird ebenfalls zuerst in einem Schlaufenreaktor und dann in einem oder zwei nachgeschalteten Wirbelschichtreaktoren polymerisiert ^[18]. Im Grunde ist er ähnlich wie der Hypol[®]-Prozess, nur dass beim Borstar[®]-Prozess im überkritischen Propylen polymerisiert wird ^[6].

Neben den Suspensionsverfahren gibt es im Wesentlichen drei großtechnische Gasphasen-Verfahren, das Amoco-Chisso-Verfahren, das Unipol[®]-Verfahren (Dow) sowie der Novolen[®]-Prozess (Novolen Technology Holding). Beim Unipol[®]-Verfahren wird entweder in einem oder in zwei hintereinander geschalteten Wirbelschichtreaktoren polymerisiert. Für Homopolymere oder Random-Copolymere wird nur ein einzelner Reaktor verwendet ^[19].

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ziegler-Natta-Polymerisation

Die Herstellung von Polymeren erfolgt in vielfältiger Weise, wobei zwischen Polymerisationen, Polyadditionen und Polykondensationen unterschieden wird. Bei Polymerisationen werden Monomere entweder radikalisch, anionisch, kationisch oder koordinativ miteinander verknüpft. Bei Polyadditionen reagieren niedermolekulare Moleküle mit bestimmten organischen funktionellen Gruppen miteinander zu Polymerketten. Bei Polykondensationen werden ebenfalls niedermolekulare Stoffe mit funktionellen Gruppen verknüpft, wobei jedoch niedermolekulare Verbindungen, wie z.B. Wasser oder Ethylenglykol abgespalten werden. Die Polymerisationen mit Monomerverknüpfung setzen sich aus einem zum Teil recht komplexen Reaktionsnetzwerk mehrerer Einzelreaktionen zusammen. Die in der vorliegenden Arbeit ausschließlich untersuchte *Ziegler-Natta-Polymerisation* wird im Folgenden detaillierter beschrieben.

2.1.1 Mechanistische Aspekte der *Ziegler-Natta-Polymerisation*

Im Fall der koordinativen Polymerisation, die mit verschiedenen Katalysatoren gestartet werden kann (z.B. *Ziegler-*, *Phillips-* und Metallocenkatalysatoren.), wird das Reaktionsgeschehen in vier verschiedene Grundreaktionen aufgeteilt. Dazu gehören die Aktivierung des Katalysators, das Kettenwachstum, die Kettenübertragung bzw. der Kettenabbruch sowie die Deaktivierung des Katalysators. Die Begriffe Kettenübertragung sowie Kettenabbruch stammen original aus der Nomenklatur der radikalischen Polymerisation. Streng genommen stellen sie jedoch weder eine Übertragung, noch einen Abbruch im klassischen Sinne dar^[20].

Im Schema 2-1 sind die kinetischen Reaktionsgleichungen aufgeführt, die sich auf den verwendeten Katalysator $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ aktiviert mit AlEt_3 als Co-Katalysator beziehen.

<p>Katalysatoraktivierung :</p> $TiCl_4 + AlEt_3 \xrightarrow{k_f} [Ti]-Et + AlEt_2Cl$
<p>Kettenwachstum:</p> $[Ti]-Et + M \xrightarrow{k_p} [Ti]-P_1^*$ $[Ti]-P_n^* + M \xrightarrow{k_p} [Ti]-P_{n+1}^*$
<p>Kettentransfer und Kettenabbruch</p> <p>(1) Übertragung durch Monomer:</p> $[Ti]-P_n^* + CH_2 = CH - CH_3 \xrightarrow{k_{tr,M}} [Ti]-CH_2CH_2CH_3 + CH_2 = C(CH_3) - P_{n-1}$ <p>(2) Übertragung durch Wasserstoff:</p> $[Ti]-P_n^* + H_2 \xrightarrow{k_{tr,H}} [Ti]-H + CH_3 - CH(CH_3) - P_{n-1}$ <p>(3) Transfer durch Aluminiumalkyl (AlEt₃)</p> $[Ti]-P_n^* + AlEt_3 \xrightarrow{k_{tr,Al}} [Ti]-Et + AlEt_2 - P_n$ <p>(4) spontaner Abbruch durch β-H-Eliminierung:</p> $[Ti]-P_n^* \xrightarrow{k_{tr,\beta H}} [Ti]-H + CH_2 = C(CH_3) - P_{n-1}$
<p>Deaktivierung:</p> $[Ti]_{aktiv} \xrightarrow{k_d} [Ti]_{inaktiv}$

Schema 2-1: Reaktionsschritte der Ziegler-Natta-Polymerisation ^[20]

2.1.1.1 Die Aktivierung des Katalysators

Bei der Katalysatoraktivierung werden polymerisationsaktive Zentren gebildet. Die hier verwendeten Katalysatorsysteme bestehen alle aus den Bestandteilen MgCl₂, TiCl₄ und Triethylaluminium (TEA), denen zusätzlich ein interner Donor (ID) sowie ein externer Donor (ED) zugesetzt wird. Bei der Katalysatorsynthese, die auf vielfältige Weise durchgeführt wird, bildet das kristalline MgCl₂ einen Komplex sowohl mit dem TiCl₄ als auch mit einem internen Donor. Als interne Donoren werden im Wesentlichen drei Typen verwendet: Phthalsäureester, Diether und Succinate ^[21, 22, 23].

Ein guter Übersichtsartikel zum Mechanismus der Aktivierung findet sich bei CHOI und RAY^[24]. ALBIZZATI^[25] leitete von einer Röntgenstrukturanalyse folgende in Abb. 2-1 dargestellte Struktur ab.

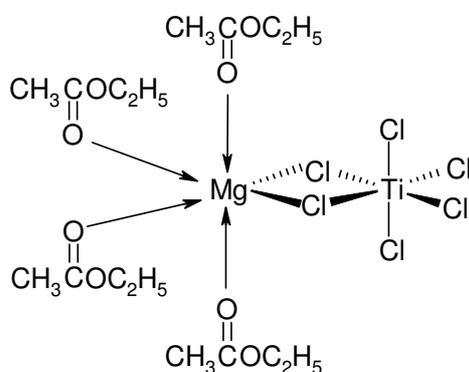


Abb. 2-1: Titan-Mg-Donor-Komplex abgeleitet aus einer Röntgenstrukturanalyse

Für die Aktivierung der *Ziegler-Natta*-Katalysatoren sind besonders die Aluminiumalkylverbindungen des Typs AlR_3 (mit $R = CH_3, C_2H_5$ oder C_4H_9) von Bedeutung. Im Folgenden wird der Einfluss des Cokatalysators auf die Aktivierung am Beispiel des hier verwendeten Triethylaluminiums (TEA) dargelegt.

Einfluss des Cokatalysators

Durch TEA werden die Ti^{+4} -Ionen zu Ti^{+3} reduziert, das die reaktive Spezies während der Polymerisation darstellt. Im Rahmen dieser Aktivierung entstehen $TiCl_3$ -Kristalle. Zunächst bestimmt die Anfangskonzentration an TEA die Effektivität der Reduktion des tetravalenten Ti-Ions. Das TEA kann darüber hinaus das Ti^{+3} weiter zu Ti^{+2} bis hin zum Ti^{+1} reduzieren. Der Grad der Reduktion hängt dabei ab vom Ti/Al-Verhältnis, von der Kontaktzeit und von der Temperatur, bei der der Katalysator mit dem Co-Katalysator in Kontakt gebracht wird^[26]. Untersuchungen von CHIEN und HU^[27] zeigten, dass ein kleiner Anteil der Ti-Ionen im vierfach positiven Zustand verbleibt. Um diesen Anteil möglichst klein zu halten, werden daher hohe Verhältnisse von Al/Ti verwendet. Im vorliegenden Fall betrug das molare Verhältnis Al/Ti in allen durchgeführten Experimenten 250:1.

Zusätzlich beeinflusst die Anfangskonzentration an TEA die Entfernung des internen Donors (ID) aus der Katalysatormatrix. Bei einem Katalysatorsystem mit einem Diester als ID kann dieser leicht durch Komplexbildung mit TEA entfernt werden.

Durch eine Erhöhung der TEA-Konzentration wird der Austausch des internen Donors gegen den externen Donors erleichtert. Das TEA kann zusätzlich zu den bisher erwähnten Einflüssen auch Verunreinigungen im Monomer beseitigen, weshalb es auch als Scavenger bezeichnet wird.

Einfluss von externem und internem Donor

Allgemein werden Donoren eingesetzt, um die Aktivität sowie die Regio- und Stereoselektivität zu erhöhen. Der externe Donor (ED) beeinflusst besonders die Aktivierungsphase des Katalysators. Aus chemischer Sicht vermindert er das Reduktionspotential des TEA's, indem er mit diesem komplexiert. Das komplexierte TEA ist weniger aktiv, wodurch eine Überreduktion des Titans stark verringert wird.

Der Einfluss von externem und internem Donor auf die katalytische Aktivität wurde bereits in mehreren Arbeiten ausführlich untersucht. So fand ALBIZZATI et al. ^[28], dass die Anfangsaktivität mit steigender Menge an externem Donor, in dem Fall ein Alkoxisilan, zunahm. Zum gleichen Befund gelangte auch SACCHI et al. ^[29], der Phenyltriethoxysilan (PTES) als externen Donor sowie Diisobutylphthalat als internen Donor untersuchte.

Einen Schritt weiter ging WEICKERT ^[30], der die Polymerisation mit einer geringen Menge an externem Donor startete und nach einer gewissen Zeit TEA oder Alkoxisilan nachdosierte. Anfänglich war die Katalysatoraktivität sehr gering und nahm nach der Zudosierung von ED oder TEA jedoch deutlich zu. Darüber hinaus beeinflusst der externe Donor die Stereoselektivität der aktiven Zentren und damit die Produkteigenschaften des Polymers.

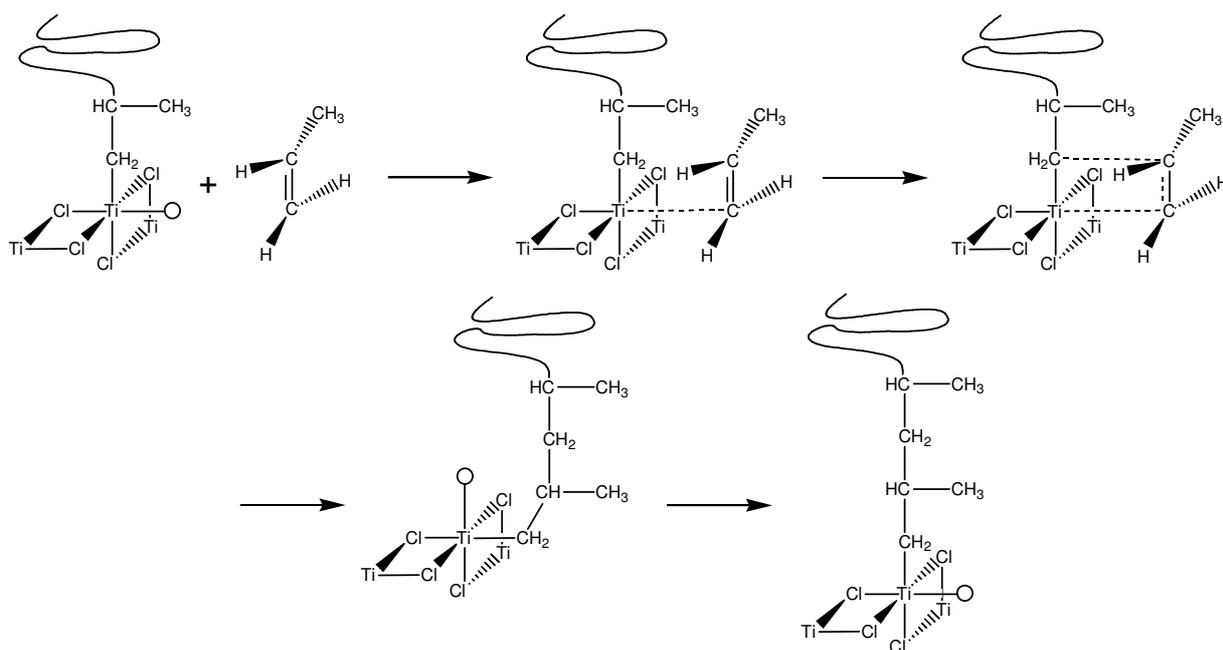
SPITZ et al. ^[31] berichtete, dass die Reaktionsrate ansteigt, wenn das Verhältnis ED/TEA zwischen 0 und 0,05 liegt. Zudem beschreibt er einen Mechanismus für die Aktivierung durch Alkoxisilan. Demnach wandelt das Alkoxisilan aktive Zentren, die gering isotaktisches PP produzieren, in hoch isotaktische Zentren um ^[28, 32].

Generell ist die Aktivität hoch isotaktischer Zentren größer, weil die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante größer ist ^[28, 33]. Allerdings steigt die Aktivität durch die Addition von Alkoxysilanen nur bis zu dem Punkt, an dem die Konzentration an Alkoxysilan so groß ist, dass die aktiven Zentren inhibiert werden.

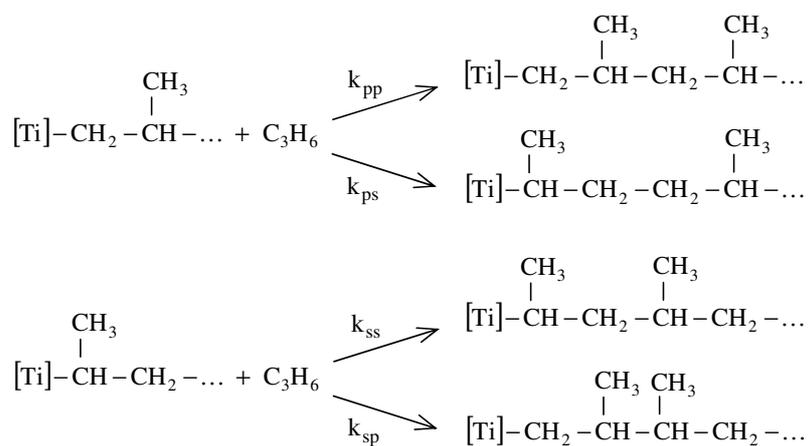
2.1.1.2 Wachstum der Polymerketten

Neben dem Begriff der koordinativen Polymerisation wird die heterogene *Ziegler-Natta*-Polymerisation auch als Polyinsertion bezeichnet. Beide Bezeichnungen leiten sich vom Mechanismus des Wachstums ab, das eigentlich aus zwei Elementarschritten besteht. Der erste Schritt stellt die Koordinierung des Monomers am Übergangsmetall dar und der zweite die anschließende Insertion in die Bindung zwischen Übergangsmetall und bestehender Polymerkette. Damit unterscheidet sich das Wachstum wesentlich von dem der ionischen und radikalischen Polymerisation, bei der die bifunktionellen Monomere (α -Olefine) direkt monofunktional mit der wachsenden Kette reagieren. Dagegen wird bei der koordinativen Polymerisation das Monomer bifunktional in die Polymerkette eingebaut, so dass beide Enden des Monomermoleküls festgelegt sind.

Der Einbau des Monomermoleküls erfolgt aufgrund von sterischen und elektronischen Gründen in einer definierten relativen Lage einerseits des Monomers und andererseits des Komplexes aus Katalysator und Polymerkette ^[2]. Aus diesem Grund liefern heterogene *Ziegler-Natta*-Polymerisationen in hohem Maße stereoreguläre Polymere. Zum Mechanismus gibt es unterschiedliche Ansätze. Weit verbreitet ist ein von COSSEE und ARLMAN ^[34, 35, 36] vorgeschlagener Mechanismus, dargestellt in Abb. 2-2.

Abb. 2-2: COSSEE-ARLMAN-Mechanismus am Beispiel der Propylen-Polymerisation (verändert aus ^[37])

Bei der Propylenpolymerisation kann das Monomer gemäß Abb. 2-3 auf zwei Wegen eingebaut werden, durch 1-2-Insertion (k_{pp} und k_{sp}) bzw. 2-1-Insertion (k_{ps} und k_{ss}). Die 2-1-Insertion tritt jedoch sterisch bedingt nur selten auf.

Abb. 2-3: Insertionsmechanismus aufgestellt von BUSICO et al. ^[38]

2.1.1.3 Kettenübertragung und Kettenabbruch

Wie im Schema 2-1 dargestellt, kann die Kettenübertragung z.B. durch Monomer, durch Wasserstoff oder durch den Cokatalysator initiiert werden. Zu einem Kettenabbruch kann eine β -H-Eliminierung führen. Die bei den Übertragungsreaktionen entstehenden Produkte $[Ti]-R$ und $[Ti]-H$ sind potentielle Zentren, die durch Monomerinsertion zu $[Ti]-P_i^*$ reaktiviert werden können.

Erfolgt die Reaktivierung schnell, liegt quasi eine Kettenübertragung im klassischen Sinne vor. Findet jedoch keine Reaktivierung statt, handelt es sich um eine klassische Kettenabbruchsreaktion^[20]. Die Kinetik dazu ist jedoch nicht einfach zu beschreiben. So findet zum Beispiel durch Wasserstoff keine Kettenübertragung bei der Propylenpolymerisation mit einem $TiCl_3/AlEt_2Cl$ Katalysator in Abwesenheit von Aluminiumalkyl statt.

2.1.1.4 Deaktivierung des Katalysators

Das Deaktivierungsverhalten der *Ziegler-Natta*-Katalysatoren wird gemäß dem beobachteten Geschwindigkeitsabfall meist als Reaktion erster oder zweiter Ordnung beschrieben. Hauptsächlich hängt der Aktivitätsabfall von der Konzentration der Aluminiumkomponente ab, was z.B. bei VESSELY^[39] beschrieben wird. Eine mögliche Beteiligung des Propylens am Aktivitätsabfall ist eher klein. Es kann jedoch durch eine 2,1-Insertion zeitweise ein deaktiviertes Katalysatorzentrum (dormant sites) entstehen^[40].

Während einige Forscher in erster Linie chemische Gründe für die Deaktivierung sehen, heben andere Forscher physikalische Effekte vor, resultierend aus der Tatsache, dass die Katalysatorpartikel in eine Polymermatrix eingebaut werden. So ist bekannt, dass die Geschwindigkeit der Gasphasenreaktion mit porösen Katalysatoren stark von der Diffusion des Gasmoleküls zu den aktiven Zentren beeinflusst wird. Diese als „Reaction in pore“^[41] bezeichnete Theorie wurde bei der *Ziegler-Natta*-Polymerisation von BULS et al.^[42], SCHMEAL et al.^[43], SINGH et al.^[44] sowie RAY et al.^[45] angewendet. Dabei fand jedoch RAY et al.^[45] mit hoch aktiven $MgCl_2$ -geträgerten $TiCl_4/AlEt_3$ Katalysatoren keinen Einfluss der Diffusion auf die Polymerisation von Propylen.

2.1.2 Formalkinetische Ansätze

Die im Schema 2-1 (S.8) dargestellten Reaktionsschritte werden modellhaft zur Beschreibung der Polymerisationskinetik herangezogen, die auch als Formalkinetik bezeichnet wird. Das zu entwickelnde kinetische Modell muss die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration sowie die zeitliche Änderung der Anzahl aktiver Zentren beschreiben können, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit besitzen.

Bei der Modellbildung zur Ermittlung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit kann auf den Kettenübertragungsschritt verzichtet werden, da dieser die Anzahl aktiver Zentren nicht beeinflusst. Unter gewissen Umständen kann auch der Aktivierungsschritt vernachlässigt werden. Dies ist z.B. möglich, wenn die Aktivierung sehr schnell erfolgt oder bereits voraktivierte Katalysatoren verwendet werden.

Von MEIER et al. ^[46] wurden zwei Modelle, mit und ohne Aktivierung, miteinander verglichen, wobei bis auf die Anfangsphase beide Modelle gleiche Aktivitäts-Zeit-Verläufe ergaben.

Wenn der Reaktionsmechanismus nicht vollständig aufgeklärt ist, ist die Zerlegung in die Elementarschritte für eine mikrokinetische Modellierung nicht möglich. In dem Fall wird eine sogenannte Formalkinetik aufgestellt. Die Formalkinetik stellt einen mathematischen Ansatz, dar, mit dem z.B. gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten wiedergegeben werden können ^[47]. Das in dieser Arbeit verwendete kinetische Modell baut auf Arbeiten von SAMSON et al. ^[48, 49] auf.

Für die hier betrachtete Gruppe von Katalysatoren kann allgemein davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit des Wachstumsschrittes und damit auch die (messbare) Polymerisationsrate R_p (Einheit: $\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$) erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration und der Gesamtkonzentration an aktiven Zentren ist

$$R_p \sim c_M c^* \quad (2.1)$$

Die Gesamtkonzentration an aktiven Zentren ergibt sich durch Summierung der aktiven Polymerketten über alle Kettenlängen:

$$c^* = \sum_i c_{P_i^*} \quad (2.2)$$

Wie nachfolgend noch beschrieben wird, ist es jedoch vorteilhaft, statt der Konzentration c^* die Stoffmenge n^* an aktiven Zentren zu verwenden. Für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit R_p ergibt sich dann:

$$R_p(t) = \frac{3,6 \cdot k_p \cdot c_M \cdot n^*(t) \cdot M_M}{m_{Ti}} \quad (2.3)$$

mit k_p = Wachstumskonstante ($l/mol \cdot s^{-1}$), c_M = Konzentration an Monomer, die im Polymer absorbiert ist (mol/l), n^* = Anzahl aktiver Zentren (mol), M_M = Molmasse des Monomers (g/mol) und m_{Ti} = Menge an eingesetztem Titan (g)

Für die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante gilt nach *Arrhenius*:

$$k_p = k_{p,\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,p}}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

mit $k_{p,\infty}$ = Stoßfaktor ($l/mol \cdot s^{-1}$) und $E_{A,p}$ = Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion (J/mol).

Entscheidend ist nun die Beschreibung der zeitlichen Änderung der Anzahl aktiver Zentren, die durch die Deaktivierungsreaktion sowie durch die Katalysatorpartikelzerkleinerung beeinflusst wird. Da das Partikelvolumen im Laufe der Reaktion zunimmt, verringert sich dadurch die Konzentration aktiver Zentren, was als Verdünnungseffekt bezeichnet wird. Aus diesem Grund ist die Konzentration keine geeignete Bilanzierungsgröße zur Beschreibung der Deaktivierung. Stattdessen wird das Produkt aus Konzentration c^* und Partikelvolumen V_{Part} bilanziert ^[50].

Unter Berücksichtigung einer beliebigen Reaktionsordnung ν für die Deaktivierung folgt für die Stoffbilanz:

$$\frac{d(c^* \cdot V_{Part})}{dt} = \frac{dn^*}{dt} = -k_d (n^*)^\nu \quad (2.5)$$

Darin ist k_d die Deaktivierungskonstante ($\text{mol}^{-(\nu-1)} \text{s}^{-1}$).

Für die Deaktivierungskonstante gilt nach Arrhenius:

$$k_d = k_{d,\infty} \cdot e^{\left(\frac{E_{A,d}}{RT}\right)} \quad (2.6)$$

mit $k_{d,\infty}$ = Stoßfaktor ($\text{mol}^{-(\nu-1)} \text{s}^{-1}$) und $E_{A,d}$ = Aktivierungsenergie der Deaktivierung (J/mol).

Durch Einsetzen der nach n^* aufgelösten Gl. (2.3) in Gl. (2.5) ergibt sich:

$$\frac{dR_p}{dt} \cdot \frac{m_{Ti}}{3,6 \cdot k_p \cdot c_M \cdot M_M} = -k_d \cdot \left(\frac{R_p \cdot m_{Ti}}{3,6 \cdot k_p \cdot c_M \cdot M_M} \right)^\nu \quad (2.7)$$

Umgeformt folgt:

$$\frac{dR_p}{dt} = -K_D \cdot R_p^\nu \cdot \left(\frac{3,6 \cdot c_M \cdot M_M}{m_{Ti}} \right)^{1-\nu} \quad (2.8)$$

mit

$$K_D = \frac{k_d}{k_p^{\nu-1}} \quad (2.9)$$

Zur vollständigen mathematischen Beschreibung gehört die nachstehende Anfangsbedingung, in der n_0^* die Anzahl der aktiven Zentren zu Beginn der Reaktion ist.

$$R_p(t=0) = R_{p,0} = \frac{3,6 \cdot k_p \cdot n_0^* \cdot c_M \cdot M_M}{m_{Ti}} \quad (2.10)$$

Der Zahlenwert von n_0^* wurde nicht experimentell bestimmt. Für die Berechnung wurde von der maximal möglichen Anzahl aktiver Zentren (identisch mit Molzahl des Titans) ausgegangen, für die gilt:

$$n_0^* = \frac{w_{Ti} \cdot m_{Kat}}{M_{Ti}} = \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \quad (2.11)$$

mit w_{Ti} = Gewichtsanteil an Titan, m_{Kat} und m_{Ti} = Masse an eingesetztem Katalysator bzw. Titanb (g), sowie M_{Ti} = Molmasse des Titans (g/mol).

Die analytische Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung (2.8) lautet schließlich:

$$R_p(t) = \left(R_{p,0}^{1-\nu} + (\nu - 1) \cdot K_D \cdot \left(\frac{3,6 \cdot c_M \cdot M_M}{m_{Ti}} \right)^{1-\nu} \cdot t \right)^{\frac{1}{1-\nu}} \quad \text{für } \nu > 1 \quad (2.12)$$

Der Modellparameter $R_{p,0}$ stellt die anfängliche Polymerisationsrate dar. Die relative Deaktivierungskonstante K_D beeinflusst dagegen das Abklingverhalten und damit den Verlauf der Polymerisationsrate.

Die Gl. (2.12) ist für eine Reaktionsordnung von $\nu = 1$ aufgrund des äußeren Exponenten nicht definiert. Um dennoch für diesen Fall eine analytische Lösung zu erhalten, wird zunächst die Gl. (2.8) für $\nu = 1$ aufgelöst, die sich dadurch stark vereinfacht:

$$\frac{dR_p}{dt} = -k_d \cdot R_p \quad (2.13)$$

Für die Integration folgt unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung Gl. (2.10) der einfache exponentielle Ansatz:

$$R_p(t) = R_{p,0} \cdot \exp(-k_d t) \quad (2.14)$$

Mit den Gleichungen (2.12) bzw. (2.14), je nach Reaktionsordnung für die Deaktivierung, können experimentell bestimmte zeitliche Verläufe der Polymerisationsrate angepasst werden, um die kinetischen Parameter zu erhalten.

2.1.3 Molmasse und Molmassenverteilung

Zu einer Polymerisationskinetik gehört nicht nur die Auswertung der Aktivitäts-Zeit-Verläufe, sondern auch die Beschreibung der Molmasse (MW) und Molmassenverteilungen (MWD) der gebildeten Polymerketten. Sowohl Molmasse als auch MWD sind für die Polymereigenschaften besonders wichtig. Die Molmasse einer wachsenden Polymerkette setzt sich aus der Masse aller Moleküle m_i der Sorte i sowie der Stoffmenge n_i der Moleküle der gleichen Sorte zusammen:

$$M_i = (m_i / N_i) \cdot N_L = m_i / n_i \quad \text{mit} \quad n_i \equiv N_i / N_L \quad (2.15)$$

Darin ist N_L die *Avogadro-Zahl* (mol^{-1}).

Die Polymerketten haben keine uniforme Länge, sondern unterliegen einer Verteilung. Im Folgenden werden einige mathematische Verteilungen kurz dargestellt ^[11].

Gauss-Verteilung:

Die *Gauss-Verteilung* ist die bekannteste Verteilungsfunktion und wird überwiegend in der Fehlerrechnung eingesetzt. Da *Gauss-Verteilungen* sowohl positive als auch negative Werte erlauben, ist die Verwendung auf Eigenschaften wie z.B. Polymerisationsgerade allgemein nicht zulässig. Ist jedoch der Beitrag negativer Werte vernachlässigbar klein, kann die *Gauss-Verteilung* angewendet werden. Die differenzielle Verteilung der Stoffmengenanteile der Eigenschaft X ergibt sich dann aus:

$$x(X) = \frac{1}{\sigma_n (2\pi)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(X - X_{median})^2}{2\sigma_n^2}\right) \quad (2.16)$$

Dabei ist X_{median} der Medianswert, der den Wert der Eigenschaft angibt, der bei

$$\int_0^{X_{median}} x(X) dX = \frac{1}{2} \quad (2.17)$$

vorliegt.

Da die *Gauss*-Verteilung symmetrisch um den Median ist, entspricht der Mittelwert gleich dem Zahlenmittel \bar{X}_n der Eigenschaft X für den Fall, dass sich die Verteilung auf die Stoffmengenanteile bezieht. Der Parameter σ_n gibt die Abweichung vom Mittelwert an und ist somit ein Maß für die Breite der Verteilung.

Poisson-Verteilung:

Eine *Poisson*-Verteilung tritt auf, wenn gleichzeitig eine konstante Zahl von Polymerketten zu wachsen beginnt und die Moleküle sich zufällig und unabhängig von vorangegangenen Schritten anlagern. Diese Art der Verteilung tritt bei sogenannten lebenden Polymerisationen auf. Die differentielle Verteilung der Stoffmengenanteile der Polymerisationsgrade ist gegeben durch:

$$x = \frac{(\bar{X}_n - 1)^{X-1} \cdot \exp(-(\bar{X}_n - 1))}{\Gamma(X)} \quad (2.18)$$

$\Gamma(X)$ ist hierbei die Gamma-Funktion von X .

Für die differentielle Massenverteilung ergibt sich:

$$x = \frac{X(\bar{X}_n - 1)^{X-1} \cdot \exp(-(\bar{X}_n - 1))}{(X-1)! \bar{X}_n} \quad (2.19)$$

Die Beziehung zwischen dem Massen- und dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades wird ausgedrückt als:

$$\bar{X}_w / \bar{X}_n = 1 + (1 / \bar{X}_n) - (1 / \bar{X}_n)^2 \quad (2.20)$$

Das Verhältnis \bar{X}_w / \bar{X}_n hängt bei der *Poisson*-Verteilung nur vom Zahlenmittel des Polymerisationsgrades ab und strebt mit steigendem Polymerisationsgrad gegen eins. Daher sind *Poisson*-Verteilungen sehr enge Verteilungen.

Schulz-Zimm-Verteilung:

Eine *Schulz-Zimm*-Verteilung der Polymerisationsgrade tritt auf, wenn eine zeitlich konstante Zahl von Ketten wahllos Monomere addiert, bis die Polymerkette deaktiviert wird. Im Unterschied zur *Poisson*-Verteilung müssen die Polymerketten nicht zur gleichen Zeit gestartet werden, sowie die ursprünglich vorhandenen Keime nicht erhalten bleiben. Allerdings wird die Keimkonzentration als konstant vorausgesetzt.

Zur Berechnung von *Schulz-Zimm*-Verteilungen muss ein so genannter Kopplungsgrad k bekannt sein, der angibt, wie viele unabhängig gewachsene Ketten zu einer toten Kette gekoppelt werden. Für die differentielle Verteilung der Anteile der Stoffmengen gilt hierbei

$$x = \frac{\left(\frac{k}{\bar{X}_n}\right)^{k+1} \cdot X^{k-1} \cdot \bar{X}_n \cdot \exp\left(-\frac{kX}{\bar{X}_n}\right)}{\Gamma(k+1)} \quad (2.21)$$

Für die Massenanteile w folgt

$$w = \frac{\left(\frac{k}{\bar{X}_n}\right)^k \cdot X^k \cdot \bar{X}_n \cdot \exp\left(-\frac{kX}{\bar{X}_n}\right)}{\Gamma(k+1)} \quad (2.22)$$

Darin ist $\Gamma(k+1)$ die Gamma-Funktion von $(k+1)$.

Für hohe Polymerisationsgrade und einem Kopplungsgrad von $k=1$ geht die Verteilung in die *Schulz-Flory*-Verteilung über, die daher z.B. für die Olefinpolymerisation verwendet wird:

Mittelwerte der Molmassenverteilungen

Molmassenverteilungen werden hauptsächlich durch das Gewichtsmittel \bar{M}_w sowie durch das Zahlenmittel der Polymerketten \bar{M}_n charakterisiert.

Diese Mittelwerte setzen sich wie folgt zusammen.

$$\bar{M}_n \equiv \frac{\sum_i n_i (\bar{M}_n)_i}{\sum_i n_i} \quad (2.23)$$

$$\bar{M}_w \equiv \frac{\sum_i m_i (\bar{M}_w)_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i (\bar{M}_n)_i (\bar{M}_w)_i}{\sum_i n_i (\bar{M}_n)_i} \quad (2.24)$$

Da einige experimentelle Methoden keine einfachen arithmetischen Mittelwerte \bar{M}_n und \bar{M}_w liefern, werden diese über die Momente von Verteilungen ausgedrückt. Dabei lautet das xte Moment $\mu_g^{(x)}$ der g-Verteilung der Molmasse M in Bezug auf den Referenzwert 0:

$$\mu_g^{(x)} \equiv \frac{\sum_i g_i M_i^x}{\sum_i g_i} \quad (2.25)$$

So ergibt sich das Gewichtsmittel \bar{M}_w aus dem Verhältnis des zweiten und des ersten Momentes der Stoffmengenverteilung der Molmasse:

$$\bar{M}_w \equiv \frac{\mu_n^{(2)}(M)}{\mu_n^{(1)}(M)} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.26)$$

Das Verhältnis \bar{M}_w / \bar{M}_n , das auch als Polydispersionsindex D bezeichnet wird, stellt ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung dar. Bei *Ziegler-Natta*-Polymerisationen erhält man durchaus Werte zwischen 4 und 40^[51], d.h. sehr breite Molmassenverteilungen. Im Falle der homogenen radikalischen Polymerisation liegt der Polydispersionsindex D zwischen 1,5 und 2, abhängig von der Art des Kettenabbruchs^[52]. Bei der lebenden Polymerisation ist der Polydispersionsindex sogar eins.

Bezüglich der breiten Molmassenverteilungen vermuteten bereits NATTA^[53] und WESSLAU^[54], dass die Heterogenität der Katalysatoroberflächen bzw. die Inhomogenität der aktiven Zentren die Aktivität beeinflusst. Im Wesentlichen gibt es drei Erklärungen für die ungewöhnlich breiten Molmassenverteilungen der Polymerisation mit Z-N-Katalysatoren^[55]: (a) eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum und Übertragung mit der Kettenlängen, (b) die Existenz einer Polymerschicht, die zu einer Diffusionslimitierung bezüglich des Monomers führt und (c) die Existenz mehrerer aktiver Zentren, die verschiedene Geschwindigkeitskonstanten besitzen.

Modellierung der Molmassenverteilung

Um die Molmassenverteilung modellieren zu können, muss das zuvor beschriebene kinetische Modell um die Kettenübertragung erweitert werden. Nach Cabarero und Guzman^[56] ergibt sich die zeitliche Änderung der wachsenden Polymerketten $N_{n,t}^*$ (mol) als Funktion von Kettenwachstum und Übertragung.

$$\begin{aligned} \frac{dN_{n,t}^*}{dt} &= \bar{k}_p N_{n-1,t}^* - (\bar{k}_p + \bar{k}_{tr}) N_{n,t}^* & n \geq 2 \\ \frac{dN_{1,t}^*}{dt} &= \bar{k}_{tr} \sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* - (\bar{k}_p + \bar{k}_{tr}) N_{1,t}^* \end{aligned} \quad (2.27)$$

mit

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{dN_{n,t}^*}{dt} = 0 \quad (2.28)$$

und

$$\sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* \equiv c_0^* \quad (2.29)$$

Da, wie zuvor erwähnt, mehrere Arten aktiver Zentren vorliegen können, werden die Geschwindigkeitskonstanten von Wachstum und Übertragung hier vereinfachend als Mittelwerte angesetzt. Im Unterschied dazu wird bei der metallocen-katalysierten Polymerisation, nur ein aktives Zentrum angenommen (single-site Katalysatoren).

Die Summe wachsender Polymerketten bleibt konstant und unabhängig von der Zeit. Die Bildung transferrierter (toter) Polymerketten $N_{n,t}$ (mol) wird beschrieben durch:

$$\frac{dN_{n,t}}{dt} = \bar{k}_{tr} N_{n,t}^* \quad (2.30)$$

bzw.

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{dN_{n,t}}{dt} = \bar{k}_{tr} \sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* \quad (2.31)$$

Für die zeitliche Änderung wachsender und transferrierter Polymerketten ergibt sich durch Zusammenfassen von Gl. (2.27) und Gl. (2.30):

$$\begin{aligned} \frac{d(N_{n,t}^* + N_{n,t})}{dt} &= \bar{k}_p N_{n-1,t}^* - \bar{k}_p N_{n,t}^* \quad n \geq 2 \\ \frac{d(N_{1,t}^* + N_{1,t})}{dt} &= \bar{k}_{tr} \sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* - \bar{k}_p N_{1,t}^* \end{aligned} \quad (2.32)$$

Wird Gl. (2.32) mit $n(\geq 2)$ multipliziert und über alle Ketten summiert ergibt sich:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \frac{d(N_{n,t}^* + N_{n,t})}{dt} = (\bar{k}_p + \bar{k}_{tr}) \sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* \quad (2.33)$$

Die Integration liefert dann das Zahlenmittel der Polymerketten \bar{M}_n :

$$\sum_{n=1}^{\infty} n(N_{n,t}^* + N_{n,t}) = (1 + \bar{k}_p t + \bar{k}_{tr} t) c_0^* = \bar{M}_n \quad (2.34)$$

Zur Ermittlung des Gewichtsmittels \bar{M}_w wird zunächst Gl. (2.32) mit $n^2(\geq 2)$ multipliziert und ebenfalls über alle Kettenlängen summiert:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{d(N_{n,t}^* + N_{n,t})}{dt} = 2\bar{k}_p \sum_{n=1}^{\infty} n N_{n,t}^* + (\bar{k}_p + \bar{k}_{tr}) \sum_{n=1}^{\infty} N_{n,t}^* \quad (2.35)$$

Die Integration liefert dann:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (N_n^* + N_n) = \left\{ 2 \left(\frac{\bar{k}_p}{\bar{k}_{tr}} \right)^2 (\bar{k}_{tr} - I + \exp(-\bar{k}_{tr}t)) + 3\bar{k}_p t + \bar{k}_{tr}t + I \right\} c_0^* = \bar{M}_w \quad (2.36)$$

Mit den Ausdrücken für \bar{M}_n und \bar{M}_w lässt sich somit die Molmassenverteilung berechnen.

2.1.4 Ermittlung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation

Bei Gasphasenpolymerisationen handelt es sich um teilkontinuierliche Prozesse, bei denen das Monomer entsprechend dem Verbrauch nachgeliefert wird. Durch eine Aufzeichnung des Verbrauchs an Monomer, was in der Regel mit Massendurchflussmessern erfolgt, kann daraus der Aktivitäts-Zeit-Verlauf ermittelt werden. Diese Aktivitäts-Zeit-Verläufe können mit kinetischen Modellansätzen (siehe Kap. 2.1.2) angepasst werden. Als Modellparameter ergeben sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus denen dann, entsprechende Experimente vorausgesetzt, Aktivierungsenergien bestimmt werden können. Unter Verwendung von kommerziellen Simulationsprogrammen (*PREDICI*[®], *gPROMS*[®]) werden die zugehörigen Molmassenverteilungen modelliert und an experimentell mittels GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) bestimmte Molmassenverteilungen angepasst.

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Polymerisationskinetik von Gasphasenpolymerisationen, ist die Videomikroskopie^[57, 58, 59]. Sie ermöglicht das Studium der Polymerisation einzelner Katalysatorpartikel in den ersten Sekunden. Aus der Aufnahme des Wachstums einzelner Katalysatorpartikel können Einzelpartikelkinetiken abgeleitet werden.

Diese Methode ist jedoch auf eine eher kurze Polymerisationsdauer (etwa 30-45 min) begrenzt, weil danach das Wachstum einzelner Polymerpartikel optisch nicht mehr erfasst werden kann. So können die Polymerpartikel entweder von anderen verdeckt oder aus dem Beobachtungsfenster gedrängt werden. Da die dazu verwendeten Reaktoren ungerührt sind, müssen durch geeignete Maßnahmen, wie die Isolation einzelner Katalysatorpartikel und milde Reaktionsbedingungen, mögliche Temperatureffekte wie Überhitzung verhindert werden.

Die Videomikroskopie spielt damit ihre Stärke beim Katalysator-Screening (Anspringverhalten von Einzelpartikeln, Anfangsaktivität von Einzelpartikeln, Entwicklung der Partikel-Morphologie usw.) aus.

2.1.5 Ermittlung der Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation

Im Gegensatz zur Gasphasenpolymerisation gestaltet sich die Bestimmung der Kinetik von Polymerisationen in Flüssigphase aufwendiger. Handelt es sich dabei um einen Batch-Prozess, ist ein Verbrauch an Monomer nicht direkt messbar.

Es stehen jedoch einige indirekte Verfahren zur Bestimmung der Polymerisationskinetik, wie die Konzentrations-Methode und die kalorimetrische-Methode, die beide bei SAMSON et al. ^[48] beschrieben werden, zur Verfügung. Bei der Konzentrations-Methode wird mittels Gaschromatographie (GC) die Konzentration einer inerten Substanz (z.B. Propan) in der Gasphase gemessen und daraus der Verbrauch an Monomer berechnet:

$$R_p = \frac{n_{t_0} - n_{t_1}}{m_{Kat}(t_1 - t_0)} \quad (2.37)$$

wobei m_{Kat} die Masse des Katalysators, n_{t_0} und n_{t_1} die Molzahlen des Monomers bei den Zeiten t_0 und t_1 sind. Die Berechnung der Molzahlen erfolgt mit den Gleichungen (2.38) und (2.39):

$$n_{t_0} = (1 - x_{inert}) \cdot n_{L,ges,t_0} + (1 - y_{inert}) \cdot n_{G,ges,t_0} \quad (2.38)$$

$$n_{t_1} = (1 - x_{inert}) \cdot n_{L,ges,t_1} + (1 - y_{inert}) \cdot n_{G,ges,t_1} \quad (2.39)$$

Darin sind x_{inert} und y_{inert} die Stoffmengenanteile der inerten Substanz in der Gas- und in der Flüssigphase und n_{L,ges,t_0} sowie n_{G,ges,t_0} die Gesamtstoffmengen der flüssigen und gasförmigen Phase.

Die kalorimetrische Methode basiert auf der Wärmebilanz des Reaktors, die im Folgenden dargestellt ist:

$$C_{p,R} \frac{dT_R}{dt} = (k_L \cdot A_L + k_G \cdot A_G) \cdot (T_K - T_R) + Q_{Deckel} + Q_{Rührer} + m_{Kat} \cdot R_p \cdot \Delta H_R \quad (2.40)$$

mit k_L sowie k_G = Wärmedurchgangskoeffizienten der benetzten sowie unbenetzten Reaktorwand ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$), A_L und A_G = benetzte und unbenetzte Wärmeaustauschfläche (m), T_K = mittlere Kühlmitteltemperatur und $C_{p,R}$ = Wärmekapazität des Reaktors (J/K).

Die Polymerisation wird in einem Kalorimeter durchgeführt und die Zeitverläufe der Manteltemperatur sowie der Reaktortemperatur aufgezeichnet. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass sich die Manteltemperatur mit Fortschreiten der Polymerisation ändert.

Zum einen nimmt die flüssige Monomerphase ab und zum anderen wird, aufgrund fortschreitender Deaktivierung des Katalysators, weniger Reaktionswärme frei. Die Verringerung der flüssigen Phase und die damit verbundene Abnahme der mit Flüssigkeit benetzten Wärmeaustauschfläche vermindern zusätzlich den Wärmetransport durch die Reaktorwand.

Da der für diese Arbeit entwickelte Reaktor nicht als Kalorimeter ausgelegt wurde, kam diese Methode nicht in Frage. Aufgrund entsprechender experimenteller Beobachtungen wurde eine neue Methode zur Ermittlung der Polymerisationskinetik der Flüssigphasenpolymerisation entwickelt, die detailliert im Kapitel 4.4.2 beschrieben wird.

Eine Technik zur Ermittlung der Polymerisationskinetik in frühen Stadien ermöglicht die sogenannte Stopped-Flow-Technik, die erstmals von SCHNELL und FINK^[60] bei der Oligomerisierung von Ethylen mit löslichen Ti-Katalysatoren angewendet wurde. KEII und TERANO^[61] benutzten erstmals einen Stopped-Flow-Reaktor für die heterogene Polymerisation von Propylen mit einem MgCl_2 -geträgerten $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Katalysator. Mit dieser Technik können ultrakurze Polymerisationszeiten von bis zu 0,01 s realisiert werden. Die Komponenten Monomer, Katalysator und Cokatalysator werden in getrennten Behältern gelagert, die über Schläuche mittels Teflonhähnen miteinander verbunden sind. Durch öffnen der Hähne kommen die Komponenten in Kontakt und fließen über einen kurzen Weg direkt in ein Bad aus Ethanol und Salzsäure in dem die Reaktion unmittelbar gestoppt wird^[55].

Dies kann als quasi lebende Polymerisation angesehen werden, da die Polymerisationszeit wesentlich kürzer als die mittlere „Lebensdauer“ der Polymerkette ist. Diese Methode ermöglicht daher einen Einblick in die Natur der aktiven Zentren zu Beginn der Polymerisation.

Mit geeigneten Techniken wie die radioaktive Identifizierung mittels ^{14}CO [62, 63], Inhibierungsmethoden mit CO , CO_2 , oder SO_2 [64, 65] sowie Quenchen mit Tritium-Alkohol [66, 67] kann die Zahl der aktiven Zentren und damit ziemlich exakt die Kinetik dieser kurzen Polymerisation bestimmt werden.

2.2 Stoff- und Wärmetransport im Polymer

Die Ermittlung der Kinetik von Reaktionen erfordert Kenntnisse über die zeitliche Änderung der Konzentrationen der beteiligten Edukte. Bei der Polymerisation benötigt man die Kenntnis der Monomerkonzentration am Ort des aktiven Zentrums. Da die aktiven Zentren nicht frei vorliegen, sondern im Verlaufe einer Polymerisation von einer Polymerschicht umgeben werden, muss das Monomer zunächst durch das Polymer hindurch diffundieren, um zum Reaktionsort zu gelangen. Die Bestimmung der Konzentration an Monomer am Reaktionsort erfordert daher die Untersuchung des Stofftransports im Polymer.

Neben dem Stofftransport kann auch der Wärmetransport unter Umständen die Polymerisation beeinflussen. Eine ungenügende Wärmeabfuhr aus dem polymerisierenden Polymerpartikel kann die Temperatur derart erhöhen, dass eine Überhitzung des Partikels erfolgen kann. Dadurch kann die Polymerisation entweder weiter beschleunigt werden oder kommt durch die Zunahme der Deaktivierung unter Umständen zum Erliegen.

Die Grundlage für die Modellierung von Stoff- und Wärmetransport heterogener Olefinpolymerisationen bilden eine ganze Reihe so genannter Partikelmodelle. Eine Übersicht verschiedener Partikelmodelle findet sich bei z.B. EBERSTEIN^[68]. Am häufigsten wird das Polymeric-Flow-Modell^[69, 51] sowie das Multigrain-Modell^[70, 71] verwendet. In dieser Arbeit wird das weniger rechenintensive Uniform-Site-Modell (USM)^[51] verwendet, das für eine Abschätzung gut geeignet ist. Die zugrunde liegende Modellvorstellung verdeutlicht Abb. 2-4.

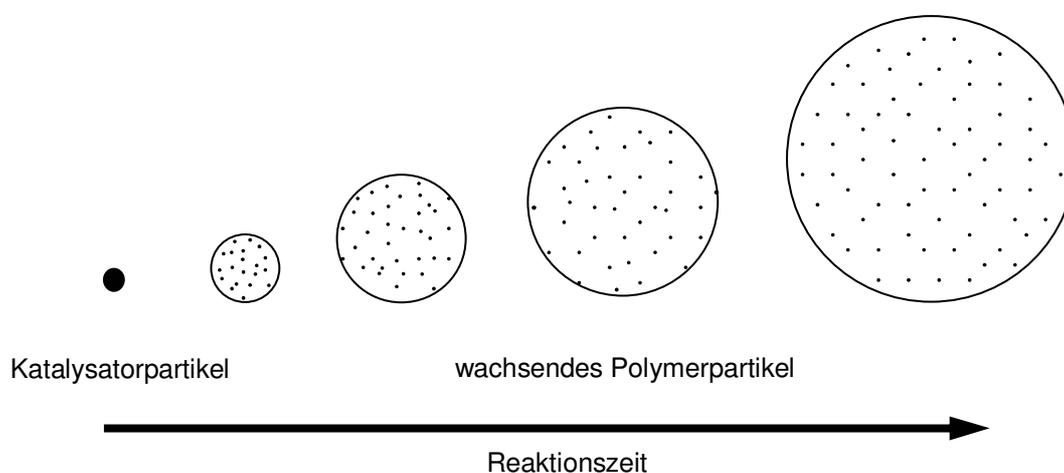


Abb. 2-4 Schematische Darstellung des Uniform-Site-Modells

Im USM wird davon ausgegangen, dass die Katalysatorpartikel direkt zu Beginn der Polymerisation in feinste Bruchstücke fragmentieren, die dann von dem gebildeten Polymer umhüllt werden. Dabei wird angenommen, dass zu jedem Zeitpunkt der Polymerisation eine Gleichverteilung der Katalysatorfragmente im wachsenden Polymerpartikel vorliegt, was den Namen „Uniform Site“ erklärt. Damit entfällt die örtliche Abhängigkeit der Konzentration c^* an aktiven Zentren und es bleibt nur noch die zeitliche Abhängigkeit.

Durch diese Annahme vereinfacht sich die mathematische Behandlung des Problems. Wie bei jeder Annahme kann die Realität jedoch anders aussehen. Da beim Uniform-Site-Modell Katalysator und Polymer als eine einheitliche Phase betrachtet werden, spricht man bei diesem Modell auch von einem pseudo-homogenen Partikelmodell. In diesem reicht zur Beschreibung des Stofftransports ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} aus. Im Falle zweier Phasen, müssten für eine Komponente binäre Diffusionskoeffizienten verwendet werden, die die Diffusion der Komponente aus einer Phase in die jeweils andere beschreiben. Der Stofftransport wäre somit um einiges komplexer.

Da Polymerisationen in der Regel stark exotherme Reaktionen sind, muss auch der Wärmetransport berücksichtigt werden. Mechanische Effekte (Schubspannungen im Partikel aufgrund des Volumenwachstums) werden in dieser Arbeit simulationstechnisch nicht betrachtet, können jedoch real von Bedeutung sein (Einfluss auf die Partikelmorphologie).

Des Weiteren gilt wie auch bei den rein chemischen Modellen die getroffene Annahme einer einzigen Art von aktivem Zentrum (jeweils ein k_p bzw. k_d). Für die partikelbezogenen Stoffwerte werden grundsätzlich die Reinstoffwerte von Polypropylen angesetzt.

Abschließend soll angenommen werden, dass alle anfänglich vorliegenden Katalysator-Partikel die gleiche Größe sowie die gleiche Beladung mit aktiver Komponente aufweisen. Die zweite dieser Annahmen ist experimentell abgesichert. Die Partikelgröße unterliegt zwar einer Verteilung, die jedoch als eng bezeichnet werden kann (vgl. Abb. 3-3, S.57).

2.2.1 Stoffbilanzierung mit Uniform-Site-Modell

Den Stofftransport in einem Polymerpartikel mit den zugehörigen örtlichen Verläufen der Monomerkonzentration sowie der Konzentration aktiver Zentren verdeutlicht Abb. 2-5. Da sowohl der Partikelradius $r_{Part}(t)$ als auch die Profile der Konzentrationen von Monomer und aktiven Zentren im Partikel sich mit der Zeit ändern, stellt der Stofftransport nur eine Momentaufnahme zu einem Zeitpunkt t dar.

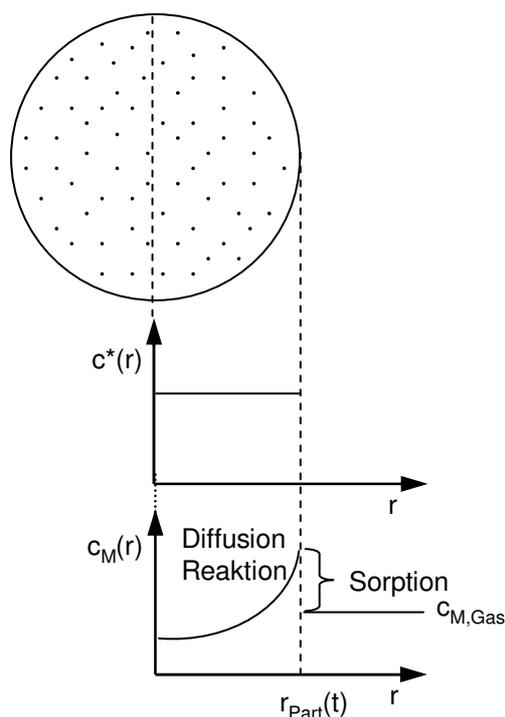


Abb. 2-5 Darstellung des Stofftransportes in einem wachsenden Polymerpartikel zu einem Zeitpunkt t^1 .

Zunächst muss das Monomer im Partikel bilanziert werden. Hierbei liegt ein instationäres Diffusionsproblem mit simultaner Reaktion in Kugelgeometrie vor. Für die instationäre Diffusion in sphärischen Partikeln gilt:

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c_M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_M}{\partial r} \right) \quad (2.41)$$

¹ Das Konzentrationsprofil der aktiven Zentren wird immer durch eine horizontale Linie beschrieben, da die Annahme einer Gleichverteilung zu jedem Zeitpunkt erhalten bleiben soll. Das Profil wird jedoch im Zeitverlauf aufgrund der Deaktivierung achsenparallel nach unten verschoben.

Der Monomerverbrauch durch Reaktion ist gegeben durch:

$$R_M = k_p c^* c_M \quad [\text{mol/l}\cdot\text{s}^{-1}] \quad (2.42)$$

Damit ergibt sich bezogen auf das Monomer folgende Gesamtbilanz:

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 c_M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_M}{\partial r} \right) - k_p c^* c_M \quad (2.43)$$

Nimmt man in erster Näherung an, dass sich das radiale Profil nicht mit der Zeit ändert (Quasistationaritätsannahme), vereinfacht sich Gl. (2.43) zu:

$$\frac{k_p c^* c_M}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_M}{dr} \right) \quad (2.44)$$

Im Gegensatz zur Bilanz der aktiven Zentren, wird hier die Zeitabhängigkeit statt der Ortsabhängigkeit vernachlässigt. Zur Lösung von Gl. (2.44), die eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt, sind zwei Randbedingungen erforderlich. Die erste Randbedingung ist die sogenannte Symmetriebedingung:

$$\left. \frac{dc_M}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.45)$$

Darüber hinaus soll an der Partikeloberfläche thermodynamisches Gleichgewicht herrschen:

$$c_M(r = r_{\text{Part}}) = c_M^{\text{eq}} \quad (2.46)$$

Der in das Partikel eintretenden Monomerstrom $\dot{n}_{M,\text{Part}}$ kann mit Hilfe des ersten *Fick'schen* Gesetzes beschrieben werden:

$$\dot{n}_{M,\text{Part}} = -A_{\text{Part}} D_{\text{eff}} \left. \frac{dc_M}{dr} \right|_{r=r_{\text{Part}}} \quad (2.47)$$

Der in Gl. (2.47) auftretende Monomergradient an der Partikeloberfläche kann mit Hilfe der analytischen Lösung von Gl. (2.43) ausgewertet werden:

$$\left. \frac{dc_M}{dr} \right|_{r=r_{Part}} = \frac{c_M^{eq}}{r_{Part}} \left(\frac{r_{Part} \sqrt{\frac{k_p \cdot c^*}{D_{eff}}}}{\tanh \left(r_{Part} \sqrt{\frac{k_p c^*}{D_{eff}}} \right)} - 1 \right) \quad (2.48)$$

Auf dem ersten Blick sieht die Gl. (2.48) wie die entsprechende stationäre Lösung in der klassischen heterogenen Katalyse aus ^[72]. Auf dem zweiten Blick gibt es jedoch einen wichtigen Unterschied: im Gegensatz zur Gasdiffusion in einem porösen Katalysatorkorn sind in Gl. (2.48) sowohl der Partikelradius r_{Part} als auch die Konzentration an aktiven Zentren c^* zeitabhängig. Demnach ist auch der Molenstrom $\dot{n}_{M,Part}$ zeitabhängig, sodass sich die Quasistationaritätsannahme lediglich auf das Monomerprofil im Partikel bezieht.

An dieser Stelle wird als dimensionslose charakteristische Größe das *Thiele-Modul* Φ eingeführt, das das Verhältnis der Geschwindigkeiten von chemischer Reaktion zur Diffusion beschreibt:

$$\Phi = r_{Part} \sqrt{\frac{k_p \cdot c^*}{D_{eff}}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{Part}}{4\pi}} \sqrt{\frac{k_p \cdot c^*}{D_{eff}}} \quad (2.49)$$

Wird der Partikelradius durch das Partikelvolumen substituiert, ergibt sich unter Einbeziehung von Gl. (2.48) für den eintretenden Monomer-Molenstrom:

$$\dot{n}_{M,Part} = 4\pi \sqrt[3]{\frac{3V_{Part}}{4\pi}} c_M^{eq} D_{eff} \left(\frac{\Phi}{\tanh \Phi} - 1 \right) \quad (2.50)$$

Neben dem Monomer müssen auch die aktiven Zentren bilanziert werden. Hier wird als Größe $c^* \cdot V_{Part}$ betrachtet, um den Effekt der Volumenvergrößerung, beschrieben in Kap. 2.1.2, rechnerisch zu eliminieren. Anders als im rein kinetischen Modell muss das sich ändernde Partikelvolumen explizit in seiner Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden, was durch die Kopplung mit der Massenbilanz des Polymeren erfolgt.

Für die Stoffbilanz der aktiven Zentren erhält man dann:

$$\frac{d(c^* \cdot V_{Part})}{dt} = -k_d (c^* \cdot V_{Part})^y \quad (2.51)$$

Die zugehörige Anfangsbedingung lautet:

$$c_{t=0}^* \cdot V_{Part,t=0} = n_{Ti,Part,t=0} = \frac{w_{Ti} \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{Kat}^3 \rho_{Kat}}{M_{Ti}} \quad (2.52)$$

Die Massenbilanz des Polymers wird in Form der Änderung des Partikelvolumens wie folgt beschrieben:

$$\frac{dV_{Part}}{dt} = \dot{n}_{M,Part} \frac{M_M}{\rho_{PP}} \quad (2.53)$$

Die Anfangsbedingung hierfür ist:

$$V_{Part}(t=0) = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{Kat}^3 \quad (2.54)$$

Die Bilanz für das Polymer Gl. (2.53) sowie die Bilanz für die aktiven Zentren Gl. (2.51) müssen simultan gelöst werden. Zusätzlich ist die Monomerbilanz in Form der Gl. (2.50) zu berücksichtigen. Das Ergebnis einer entsprechenden Rechnung ist der zeitliche Verlauf des Monomerstroms im Partikel. Mit ihm ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit des einzelnen Partikels gegeben durch:

$$R_{p,Part} = R_p = \frac{3,6 \cdot \dot{n}_{M,Part} M_M}{m_{Ti,Part}} \quad (2.55)$$

mit

$$m_{Ti,Part} = w_{Ti} \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{Kat}^3 \rho_{Kat} \quad (2.56)$$

Durch die Normierung auf die eingesetzte Menge an Titan entspricht die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit im Partikel der des gesamten Reaktors.

2.2.2 Wärmebilanzierung mit Uniform-Site-Modell

Alle im vorherigen Abschnitt verwendeten Gleichungen gelten für ein isothermes Partikel. Da nicht automatisch davon ausgegangen werden kann, dass das Partikel über die gesamte Reaktionsdauer die gleiche Temperatur aufweist, ist die Betrachtung des Wärmetransports notwendig.

Für die Wärmebilanzierung sind drei Wärmebeiträge, zwei für die Wärmeerzeugung und einer für die Wärmeabfuhr, zu berücksichtigen. Wärme wird hauptsächlich in Form von Reaktionswärme \dot{Q}_R freigesetzt. Einen nur in seltenen Fällen zu vernachlässigenden Wärmestrom bildet der durch die Monomersorption im Polymer freiwerdende Sorptionswärmestrom \dot{Q}_S . Für die Wärmeabfuhr wird der durch Wärmeübergang in die Gasphase abgeführte Wärmestrom \dot{Q}_A bilanziert.

Der Hauptwiderstand des Wärmetransports liegt beim Wärmeübergang vom Partikel in die Gasphase, da die Wärmeleitfähigkeit im Polymer bedeutend größer als im gasförmigen Propylen ist. Demnach könnte man vermuten, dass im Partikel keine lokalen Temperaturgradienten auftreten. Simulationen von BARTKE^[50] und EBERSTEIN^[68] bestätigten diese Vermutungen. Deshalb wird eine mittlere Partikeltemperatur \bar{T}_{Part} benutzt, die nur zeitabhängig ist. Somit lässt sich die Bilanzierung des Polymerpartikels, wie in Abb. 2-6 dargestellt, vornehmen.

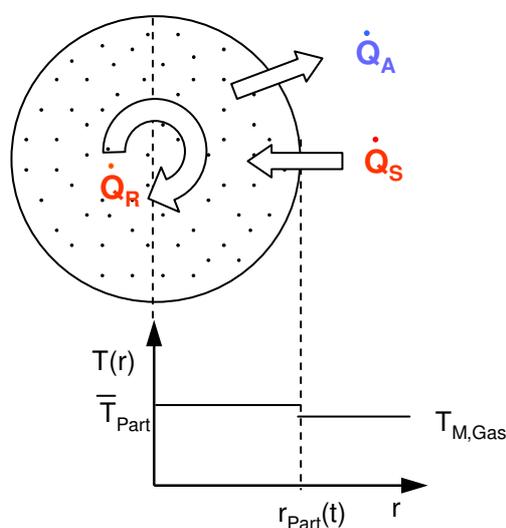


Abb. 2-6: Darstellung des Wärmetransports in einem wachsenden Polymerpartikel zu einem Zeitpunkt t

Nach Abb. 2-6 gilt für die globale Partikelwärmebilanz:

$$\frac{d(\bar{T}_{Part} V_{Part})}{dt} = \frac{\dot{Q}_R + \dot{Q}_S - \dot{Q}_A}{\rho_{PP} \cdot c_{p,PP}} \quad (2.57)$$

worin $c_{p,PP}$ die spezifische Wärmekapazität des Polymers darstellt ($J/g \cdot K^{-1}$).

Die Anfangsbedingung ergibt sich in diesem Fall aus der konstanten Gasphasentemperatur und dem Volumen der Katalysatorkörner wie folgt:

$$\bar{T}_{Part,t=0} \cdot V_{Part,t=0} = T_{M,Gas} \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{Kat}^3 \quad (2.58)$$

Die in Gl. (2.57) enthaltenen Wärmeströme werden nun spezifiziert. Der Reaktionswärmestrom \dot{Q}_R beinhaltet die Reaktionsenthalpie ΔH_R (kJ/mol) und ergibt sich gemäß:

$$\dot{Q}_R = k_p c^* c_M V_{Part} (-\Delta H_R) \quad (2.59)$$

Der Sorptionswärmestrom ergibt sich aus dem in das Partikel eintretenden Monomerstrom $\dot{n}_{M,Part}$ sowie der Sorptionsenthalpie ΔH_S :

$$\dot{Q}_S = \dot{n}_{M,Part} (-\Delta H_S) \quad (2.60)$$

Für den durch Wärmeübergang zwischen Partikel und Monomer-Gasphase verursachten Wärmeabfuhrstrom gilt:

$$\dot{Q}_A = \alpha_{Part,M} A_{Part} (T_{Part} - T_{M,Gas}) \quad (2.61)$$

Der in Gl. (2.61) enthaltene Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{Part,M}$ ($W/m^2 \cdot K^{-1}$) kann aus der Nusselt-Zahl Nu ermittelt werden, mit dem Partikelradius r_{Part} als charakteristischer Länge sowie der Wärmeleitfähigkeit λ_M des Monomeren ($W/m \cdot K^{-1}$):

$$Nu = \frac{\alpha_{Part,M} r_{Part}}{\lambda_M} \quad (2.62)$$

Nach einsetzen der *Nusselt*-Zahl in Gl. (2.61) ergibt sich:

$$\dot{Q}_A = 4\pi^3 \sqrt{\frac{3V_{Part}}{4\pi}} \text{Nu} \lambda_M (T_{Part} - T_{M, Gas}) \quad (2.63)$$

Die *Nusselt*-Zahl wird allgemein aus semi-empirischen dimensionslosen Gleichungen berechnet. FLOYD et al. [70] zeigte, dass für Gasphasenpolymerisationen die *Ranz-Marshall*-Beziehung [73] eine geeignete Korrelation darstellt. Sie lautet:

$$\text{Nu} = 2 + 0,6 \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \quad (2.64)$$

mit $\text{Pr} = \text{Prandtl-Zahl}$ und $\text{Re} = \text{Reynolds-Zahl}$

$$\text{Pr} = \frac{\eta_M c_{p,M}}{\lambda_M} \quad (2.65)$$

$\eta_M = \text{Viskosität des Monomers (Pa s)}$, $c_{p,M} = \text{spezifische Wärmekapazität des Monomers (J/g·K}^{-1}\text{)}$

Die *Reynolds*-Zahl, die sich hier auf ein gerührtes System (gerührte Partikelschüttung im Reaktor) bezieht, hat die Form:

$$\text{Re} = \frac{N_R d_R^2 \rho_M}{\eta_M} \quad (2.66)$$

mit $N_R = \text{Rührerdrehzahl (s}^{-1}\text{)}$, $d_R = \text{Rührerdurchmesser (m)}$, $\rho_M = \text{Dichte des Monomers (kg/m}^3\text{)}$

Die Wärmebilanz ist somit über das Partikelvolumen V_{Part} , die Konzentration an aktiven Zentren c^* und den in das Partikel eintretenden Monomer-Molenstrom $\dot{n}_{M,Part}$ mit den beschreibenden Gleichungen des Stofftransports gekoppelt (vgl. die Ausdrücke für die drei auftretenden Wärmeströme).

2.3 Phasengleichgewichte

Mit Hilfe der Thermodynamik können Gleichgewichtszustände wie Phasengleichgewichte und chemische Reaktionsgleichgewichte berechnet werden^[74]. Die Grundlage der Thermodynamik bilden zwei sogenannte Hauptsätze. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik beinhaltet die Energieerhaltung, wonach sich die innere Energie U eines Systems nur durch die Zu- oder Abfuhr von Wärme Q und Arbeit W ändert.

$$\Delta U = Q + W \quad \text{bzw.} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad (2.67)$$

Für den Fall, dass nur Volumenarbeit am System geleistet wird, ergibt sich daraus:

$$\Delta U = \delta Q - pdV \quad (2.68)$$

Um eine Aussage über die Richtung von ablaufenden Prozessen machen zu können, wurde als Zustandsgröße, die Entropie S eingeführt.

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (2.69)$$

Nach Einsetzen des Ausdrucks von δQ_{rev} in Gleichung (2.68) ergibt sich:

$$\Delta U = T dS - pdV \quad (2.70)$$

Von *Gibbs* wurde als Erweiterung die Molmenge n_i als Zustandsvariable eingeführt, was zur *Gibbsschen* Fundamentalgleichung führte:

$$\Delta U = T dS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.71)$$

Die Größe μ_i ist nach *Gibbs* das chemische Potential der Komponente i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (2.72)$$

Prozesse können nur dann ablaufen, wenn die Gesamtentropie zunimmt bzw. im Grenzfall für reversible Prozesse konstant bleibt:

$$dS \geq 0 \quad (2.73)$$

Danach muss der Gleichgewichtszustand, als Endpunkt aller freiwillig ablaufenden Prozesse, durch ein Extremum der Entropie gekennzeichnet sein. Im Gleichgewicht nimmt die Entropie ein Maximum ($U, V, n_i = \text{konstant}$) und die innere Energie ein Minimum ein ($S, V, n_i = \text{konst.}$), was als Extremalprinzip bezeichnet wird. Dieses sowie die *Gibbssche* Fundamentalgleichung bilden zusammen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik. Aus der Fundamentalgleichung (2.71) lässt sich die *Gibbs-Duhem*-Gleichung ableiten^[74]:

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.74)$$

Da die Fundamentalgleichung nicht direkt messbare Zustandsgrößen wie Entropie S und innere Energie U enthält, wurden weitere thermodynamische Funktionen definiert:

$$H \equiv U + pV \quad H = \text{Enthalpie} \quad (2.75)$$

$$A \equiv U - TS \quad A = \text{Helmholtzsche Energie} \quad (2.76)$$

$$G \equiv H - TS \quad G = \text{Gibbssche Enthalpie (freie Enthalpie)} \quad (2.77)$$

Wird von Gleichung (2.77) das totale Differential gebildet und die *Gibbssche* Fundamentalgleichung (2.71) eingesetzt, erhält man eine weitere Fundamentalgleichung^{II}:

$$dG = -S dT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (2.78)$$

Aus den Fundamentalgleichungen und den thermodynamischen Potentialen (2.75)-(2.77) lassen sich wichtige Zusammenhänge wie die *Gibbs-Helmholtz*-Beziehungen ableiten:

^{II} Entsprechend erhält man auch aus der Enthalpie H sowie aus der Helmholtzenergie A Fundamentalgleichungen.

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right) = -\frac{U}{T^2} \quad (2.79)$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2} \quad (2.80)$$

Zur Berechnung heterogener Gleichgewichte muss für jede Phase Φ die *Gibbssche* Fundamentalgleichung (2.71) gelten, wobei man folgende Nebenbedingungen erhält, die als *Gibbssche* Gleichgewichtsbedingungen bezeichnet werden ^[75]:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\varphi = \dots = T^\pi \\ p^\alpha &= p^\beta = \dots = p^\varphi = \dots = p^\pi \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\varphi = \dots = \mu_i^\pi \end{aligned} \quad (2.81)$$

Den *Gibbsschen* Überlegungen zufolge, kann ein System durch die Angabe von $n + 2$ Größen eindeutig festgelegt werden, was zur Formulierung der *Gibbsschen* Phasenregel ^[75, 82] führte:

$$F = 2 - \pi + n \quad (2.82)$$

mit F = Zahl der Freiheitsgrade, π = Zahl der Phasen und n = Anzahl der Komponenten

Für ein System mit einer Komponente und zwei Phasen (Dampf und Flüssigkeit) sind durch die Angabe der Temperatur alle thermodynamischen Größen (z.B. Druck, Dichte der Phasen) festgelegt. Am Tripelpunkt, wo drei Phasen gleichzeitig vorliegen, besitzt das System hingegen keinen Freiheitsgrad mehr.

2.3.1 Fugazität und Fugazitätskoeffizient

Für die Berechnung von Gleichgewichtszuständen spielt die *Gibbssche* Enthalpie \tilde{G} (hier als molekulare Größe verwendet) eine bedeutende Rolle. Betrachtet man ein ideales Gas, so gilt bei konstanter Temperatur:

$$d\tilde{G}^{id} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \quad (2.83)$$

Für reale Fluide wird statt des Drucks die Fugazität f , eine Art korrigierter Druck, eingesetzt:

$$d\tilde{G} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln f \quad \text{mit} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (2.84)$$

Als Verhältnis von Fugazität und Druck wird der Fugazitätskoeffizient φ eingeführt:

$$\varphi \equiv \frac{f}{p} \quad (2.85)$$

Die Integration von Gleichung (2.83) und (2.84) ergibt für eine konstante Temperatur:

$$\tilde{G}^{id}(T, p) = \tilde{G}^{id}(T, p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \text{mit } p^0 = \text{Standarddruck}^{\text{III}} \quad (2.86)$$

$$\tilde{G}(T, p) = \tilde{G}(T, p^0) + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad \text{mit } f^0 = \text{Standardfugazität}^{\text{III}} \quad (2.87)$$

Für den Realanteil der *Gibbsschen* Enthalpie ergibt sich dann:

$$\left(\tilde{G} - \tilde{G}^{id}\right)_{T,p} = \left(\tilde{G} - \tilde{G}^{id}\right)_{T,p^0} + RT \ln \frac{f}{f^0} \frac{p^0}{p} \quad (2.88)$$

Mit $p^0 \rightarrow 0$ geht $f^0 / p^0 \rightarrow 1$ und $\left(\tilde{G} - \tilde{G}^{id}\right)_{T,p^0} \rightarrow 0$ folgt:

$$\left(\tilde{G} - \tilde{G}^{id}\right)_{T,p} = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi \quad (2.89)$$

^{III} Als Standardbedingungen gelten ein Druck von 1 bar sowie eine Temperatur von 25 °C

Mit Hilfe der *Gibbs-Helmholtz*-Beziehung kann die Temperaturabhängigkeit der Fugazität und des Fugazitätskoeffizienten abgeleitet werden. Zwischen der *Gibbs*schen Enthalpie und der Enthalpie gibt es nach Gl. (2.80) folgenden Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial(\tilde{G}/RT)}{\partial T}\right) = -\frac{\tilde{H}}{RT^2} \quad (2.90)$$

Damit folgt aus Gl. (2.89) für die Temperaturabhängigkeit der Fugazität:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\tilde{H} - \tilde{H}^{id})}{RT^2} \quad (2.91)$$

Die Druckabhängigkeit der Fugazität bzw. des Fugazitätskoeffizienten wird beschrieben durch:

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\tilde{V} - \frac{RT}{p}\right) \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{\tilde{V}}{RT} \quad (2.92)$$

Nach Integration von Gl. (2.92) erhält man dann:

$$\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\tilde{V} - \frac{RT}{p}\right) dp \quad (2.93)$$

2.3.2 Zustandsgleichungen

Das p,V,T-Verhalten realer Fluide kann durch empirische Zustandsgleichungen beschrieben werden, die eine kubische Form aufweisen. Alle Zustandsgleichungen beruhen auf einer von *van der Waals* ^[76] vorgeschlagenen Form, in der sich der Druck als Differenz zweier Terme zusammensetzt, die die abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen der Moleküle beschreiben ^[74].

$$p = \underbrace{\frac{RT}{\tilde{V} - b}}_{P_{\text{Abst}}} + \underbrace{\frac{a}{\tilde{V}^2}}_{P_{\text{Anz}}} \quad (2.94)$$

Darin ist a eine Stoffkonstante (auch Attraktionsparameter genannt) und b ist das molare Covolumen. Wird die *van der Waals*-Gleichung (2.94) nach dem Molvolumen umgeformt, ergibt sich eine kubische Gleichung:

$$\tilde{V}^3 - \tilde{V}^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + \tilde{V} \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2.95)$$

Die bekanntesten Zustandsgleichungen sind die *Redlich-Kwong*-Gleichung (RK) ^[77], die von SOAVE (SRK) ^[78] modifizierte wurde, sowie die *Peng-Robinson*-Gleichung (PR) ^[79]. Die verschiedenen bislang entwickelten Zustandsgleichungen unterscheiden sich im Term zur Beschreibung der anziehenden Kräfte, der folgende allgemeine Form besitzt:

$$P_{\text{Anz}} = \frac{K_1}{(\tilde{V}^2 + K_2 K_3 \tilde{V} + K_3)} \quad (2.96)$$

In Tab.2-1 sind die Werte der Koeffizienten K_1 - K_3 der wichtigsten Zustandsgleichungen zusammengestellt

Tab.2-1: Übersicht wichtiger kubischer Zustandsgleichungen

Gleichung	K_1	K_2	K_3
van der Waals	a	0	0
Redlich-Kwong	$a/T^{0,5}$	b	0
Soave-Redlich-Kwong	$a(T)$	b	0
Peng-Robinson	$a(T)$	$2b$	$-b^2$

Zur Beschreibung der Phasengleichgewichte wird in dieser Arbeit die *Peng-Robinson-Gleichung* (PR-Gleichung) verwendet:

$$p = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{V}(\tilde{V} + b) + b(\tilde{V} - b)} \quad (2.97)$$

mit

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_{krit}^2}{p_{krit}} \cdot \alpha(T) \quad (2.98)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \left(0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \right) \left(1 - T_{red}^{1/2} \right) \right]^2$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_{krit}}{p_{krit}} \quad (2.99)$$

mit ω = azentrischer Faktor, T_{krit} = kritische Temperatur und p_{krit} = kritischer Druck.

Die Parameter liegen für viele Stoffe tabelliert vor, wie z.B. im REID, PRAUSNITZ, POLING^[80]. Der Wert $\alpha(T)$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Attraktion.

Zur Anwendung der kubischen Zustandsgleichung auf Gemische benutzt man folgende empirische *van der Waals* – Mischungsregeln, mit der die Parameter eines Gemisches berechnet werden:

$$a_M = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.100)$$

$$b_M = \sum_i x_i b_i \quad (2.101)$$

Die benötigten Kreuzparameter a_{ij} können aus den Werten der reinen Stoffe gemäß Gleichung (2.98) unter Verwendung folgender Kombinationsregel berechnet werden:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.102)$$

Die binäre Konstante k_{ij} kann näherungsweise nach einer Beziehung von CHURCH und PRAUSNITZ^[81] berechnet werden:

$$1 - k_{ij} = \frac{8(\tilde{V}_{krit,i} \tilde{V}_{krit,j})^{1/2}}{(\tilde{V}_{krit,i}^{1/3} + \tilde{V}_{krit,j}^{1/3})} \quad (2.103)$$

Das benötigte kritische Molvolumen \tilde{V}_{krit} ist für viele Stoffe ebenfalls im REID, PRAUSNITZ, POLING^[80] tabelliert.

2.3.3 Molvolumen und Fugazität aus Zustandsgleichungen

Aus den Zustandsgleichungen lassen sich ohne großen numerischen Aufwand die Molvolumina berechnen. Durch Auflösung der Zustandsgleichung nach dem Molvolumen, ergibt sich im Falle der PR-Gleichung (2.97) die folgende kubische Gleichung:

$$0 = \tilde{V}_M^3 + \tilde{V}_M^2 \left(b_M - \frac{RT}{p} \right) + \tilde{V}_M \left(\frac{a_M - b_M 2RT}{p} - 3b_M^2 \right) + \left(\frac{b_M (b_M^2 p + b_M RT - a_M)}{p} \right) \quad (2.104)$$

Mit einem iterativen Lösungsverfahren, wie z.B. das Newton-Verfahren, wird das Molvolumen berechnet. Prinzipiell können drei Wurzeln auftreten, von denen zwei komplex sein können. Eine physikalische Bedeutung haben aber nur solche, die real, positiv und größer als die Konstante b sind. Für kleine Drücke ($p \leq p_{krit}$) erhält man durchaus drei Wurzeln, wobei die mittlere ohne Bedeutung ist. Der kleinste Wert entspricht dann dem Molvolumen der flüssigen Phase und der größte Wert dem Molvolumen der gasförmigen Phase.

Zur Veranschaulichung zeigt die Abb. 2-7 das p-V-Diagramm für Propylen bei 55 °C, das mit der PR-Gleichung berechnet wurde.

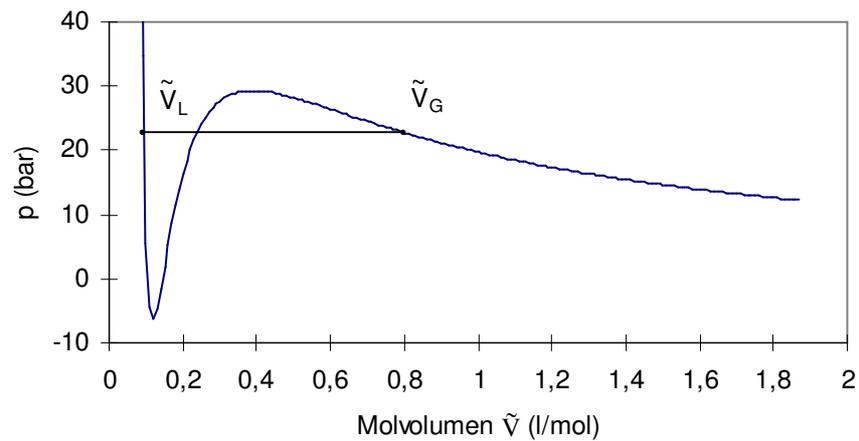


Abb. 2-7: p-V-Diagramm für Propylen berechnet mit Peng-Robinson für 55 °C, eingezeichnet sind die Molvolumina der flüssigen (L) und gasförmigen (G) Phase

Ebenfalls aus Zustandsgleichungen können Beziehungen zur Berechnung von Fugazitätskoeffizienten φ abgeleitet werden. Für die PR-Gleichung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b_M} \left(\frac{p \tilde{V}_M}{RT} - 1 \right) - \ln \left\{ \frac{p(\tilde{V}_M - b_M)}{RT} \right\} - \frac{a_M}{2\sqrt{2}b_M RT} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a_M} - \frac{b_i}{b_M} \right) \ln \left\{ \frac{\tilde{V}_M + (\sqrt{2} + 1)b_M}{\tilde{V}_M - (\sqrt{2} - 1)b_M} \right\} \quad (2.105)$$

2.3.4 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte

Kenntnisse über Dampf-Flüssig-Gleichgewichte sind z.B. für die Auslegung von Trennprozessen (z.B. Rektifikation) von großer Bedeutung. Sie können aber auch in mehrphasigen Reaktionsprozessen Anwendung finden. Im Rahmen dieser Arbeit treten Dampf-Flüssig-Gleichgewichte sowohl in der Gasphasenpolymerisation (Sorptionsgleichgewicht Monomer/Polymer) als auch bei der Flüssigphasenpolymerisation auf (Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Monomer). Da während der Flüssigphasenpolymerisation neben dem Propylen eine weitere Flüssigkeit (Pentan als Suspensionsmittel für den Katalysator) anwesend ist, muss das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht für eine Mischung bestimmt werden.

Zwischen einer flüssigen Phase L und einer dampfförmigen Phase G herrscht Gleichgewicht, wenn die jeweiligen Fugazitäten der beteiligten Komponenten i gleich sind:

$$f_i^G = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.106)$$

Die Fugazität der Gasphase f_i^G setzt sich aus dem Fugazitätskoeffizienten φ_i^G und dem Partialdruck p_i der Komponente zusammen:

$$f_i^G = \varphi_i^G p_i \quad (2.107)$$

Mit dem Fugazitätskoeffizienten wird nicht ideales Verhalten der Gasphase beschrieben. Bei moderaten Temperaturen und Drücken kann man vereinfachend von idealem Verhalten des Gases ausgehen und der Fugazitätskoeffizient wird eins. Für den Fall dass in der Gasphase nur eine Komponente vorhanden ist, entspricht der Partialdruck dem Systemdruck.

$$\varphi_i^G = 1 \quad f_i^G = p_i = p \quad (2.108)$$

Für die flüssige Phase setzt sich die Fugazität aus der Aktivität a_i und der Standardfugazität f_i^0 zusammen:

$$f_i^L = a_i f_i^0 \quad (2.109)$$

Während der Zustand der Gasphase über den Fugazitätskoeffizienten φ_i^G beschrieben wird, kann der Zustand der flüssigen Phase über einen Aktivitätskoeffizienten γ_i ausgedrückt werden (Gamma-Phi-Formulierung des Phasengleichgewichts^[82]). Für das Phasengleichgewicht folgt dann:

$$y_i \varphi_i^G p = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (2.110)$$

wobei y_i der Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase und x_i der Stoffmengenanteil in der Flüssigenphase ist. Die Standardfugazität kann aus Dampfdruck, Fugazitätskoeffizient und einem Korrekturterm (Pointing-Korrektur) berechnet werden:

$$f_i^0 = \varphi_i^G p_i^S \cdot \exp \int_{p^0,s}^p \frac{\tilde{V}^G}{RT} dp \quad (2.111)$$

Der Fugazitätskoeffizient wird, wie schon oben erwähnt, eins gesetzt, und die Druck-Korrektur kann für die betrachteten Drücke im Falle der Gasphasenpolymerisation vernachlässigt werden. Somit ergibt sich durch Zusammenfassen der Gleichungen (2.106) bis (2.111):

$$p = a_i p_i \quad (2.112)$$

Die Aktivität kann unter bestimmten Bedingungen entweder mit dem *Henry-Gesetz* oder mit der *Flory-Huggins-Theorie* (siehe Kapitel 2.4) beschrieben werden.

Dampf-Flüssig-Gleichgewichte lassen sich neben der Gamma-Phi-Methode auch mit den Fugazitätskoeffizienten der gasförmigen und der flüssigen Phase berechnen (Phi-Phi-Methode). Die Gleichgewichtsbedingung lautet in dem Fall:

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^G \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.113)$$

In Mehrkomponentensystemen sind die Fugazitätskoeffizienten sowohl vom Druck, der Temperatur als auch von der Zusammensetzung abhängig.

Verwendet man als Zustandsgleichung die PR-Gleichung, so erfolgt die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten mit der Gleichung (2.105). Darüber hinaus müssen neben den Reinstoffparametern a_i , b_i und den binären Parametern k_{ij} zur Berechnung der Mischparameter a_M , b_M sowie der Kreuzkoeffizienten a_{ij} noch das kritische Volumen der betrachteten Phasen für die gegebenen Bedingungen bekannt sein.

Die Molvolumina können dann gemäß Gleichung (2.104) aus der Zustandsgleichung berechnet werden. Für die Bestimmung des Fugazitätskoeffizienten der Flüssigphase wird das Molvolumen der flüssigen Phase benötigt, das aus der kubischen Zustandsgleichung unter Verwendung der Molanteile der flüssigen Phase berechnet wird. Dementsprechend wird für den Fugazitätskoeffizienten der Gasphase das Molvolumen der Gasphase benötigt, das sich aus der Zustandsgleichung unter Verwendung der Molanteile der Gasphase berechnen lässt.

Die Phasengleichgewichtsberechnung muss iterativ durchgeführt werden. Nach Vorgabe der Temperatur und der Molanteile der flüssigen Phase x_i wird dann unter Einhaltung der Gleichgewichtsbedingung Gl. (2.113) die Zusammensetzung der Gasphase sowie der Druck p des Systems ermittelt. In Abb. 2-8 ist ein Flussdiagramm zur Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten unter Verwendung von Zustandsgleichungen dargestellt.

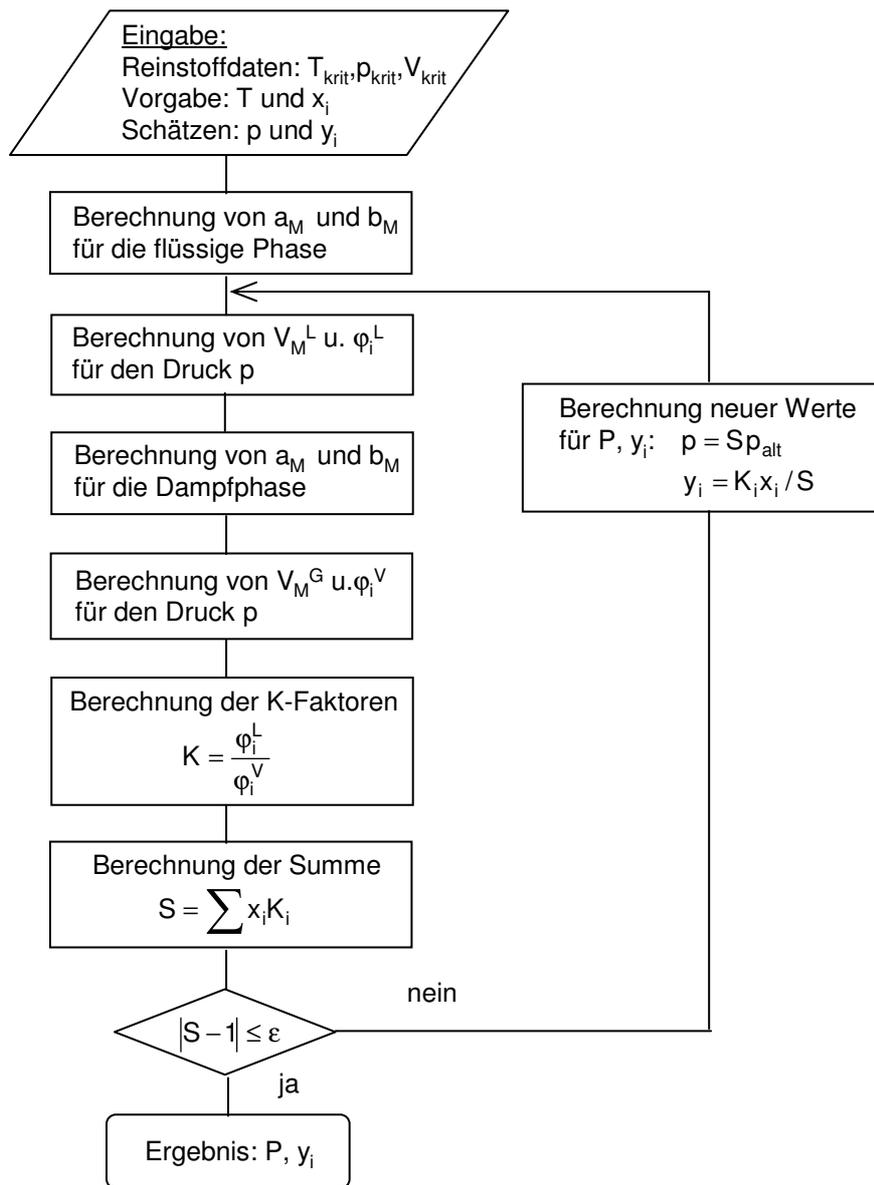


Abb. 2-8: Flussdiagramm zur Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten mit Zustandsgleichung entnommen aus GMEHLING, KOLBE^[74]

2.4 Löslichkeit von Monomer im Polymer

Bei Polymerisationen sind Kenntnisse über die Löslichkeit von Monomer oder von Zusatzstoffen wie z.B. Wasserstoff im gebildeten Polymer erforderlich, um an die entsprechenden Konzentrationen am Reaktionsort zu gelangen. Damit sich überhaupt etwas löst, muss das Polymer teilkristallin sein, d.h. amorphe Regionen besitzen. Im rein kristallinen Polymer kann hingegen nichts gelöst werden. Die Beschreibung der Löslichkeit von Substanzen in Polymeren erfolgt, abhängig von den Reaktionsbedingungen sowie vom Löslichkeitsverhalten des betrachteten Stoffes, entweder durch *Henry* oder durch *Flory-Huggins*. Hierbei ist in erster Linie die Menge der absorbierten Penetranten wichtig. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (Diffusion) ist Gegenstand des Stofftransports.

2.4.1 Henry-Gesetz

Löst sich nur wenig Monomer im Polymer, z.B. bei Gasphasenpolymerisationen von Ethylen und Propylen, wird zur Beschreibung des Lösungs-Gleichgewichtes die *Henry-Konstante* $H_{1,2}$ verwendet. Allgemein definiert ist die *Henry-Konstante* als Steigung der Fugazität als Funktion des Stoffmengenanteils für den Grenzwert $x_1 \rightarrow 0$:

$$H_{1,2} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \\ p \rightarrow p_2^s}} \frac{f_1}{x_1} \quad (2.114)$$

Wird die *Henry-Konstante* als Bezug gewählt, muss in Gl. (2.110) auch ein spezieller Aktivitätskoeffizient γ^* verwendet werden. Dieser ist so normiert, dass er stets kleiner als eins ist^[74]. Im Grenzfall gilt dafür:

$$\gamma_1^* = 1 \text{ für } x_1 = 0 \quad (2.115)$$

In erster Näherung ergibt sich dann aus Gl. (2.110):

$$y_1 \phi_1 p = x_1 H_{1,2} \quad (2.116)$$

Die Gasphase kann unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen als ideal angenommen werden ($\varphi_1 = 1$). Mit Einführung des Partialdrucks, der dem Gesamtdruck entspricht, wenn nur Monomer in der Gasphase vorliegt, ergibt sich das formale *Henry-Gesetz*:

$$p = x_1 H_{1,2} \quad (2.117)$$

Für Sorptionsgleichgewichte wird es häufig in der Form:

$$c^{eq} = H^* p \quad (2.118)$$

angegeben^[83, 84]. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der *Henry-Konstante* erfolgt mit dem *Arrhenius-Ansatz*:

$$H^* = H_0^* \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.119)$$

Die daraus erhaltene Sorptionsenthalpie ΔH_S enthält neben dem eigentlichen Phasenübergangsbeitrag auch die Mischungswärme^[85].

Die Sorption nur gering löslicher Penetranten in Polymeren kann mit dem *Henry-Gesetz* beschrieben werden, weil durch die geringe absorbierte Menge an der Polymermatrix keine Schwellung verursacht wird^[85]. Die Absorption eines gut löslichen Penetranten kann hingegen das Polymer plastizieren und aufquellen^[86]. Die Löslichkeit muss in diesem Fall mit *Flory-Huggins* beschrieben werden.

2.4.2 Flory-Huggins-Theorie

Eine speziell für die Beschreibung der Löslichkeit niedermolekularer Komponenten in einem Polymer entwickelte Theorie ist die *Flory-Huggins-Theorie*. In dieser Theorie wird das Polymer als eine Art Gitter betrachtet, dessen Gitterplätze von Segmenten der Polymerkette oder der gelösten niedermolekularen Komponente besetzt werden. In der ursprünglichen Theorie wurden zwischen den Gitterplätzen keine Wechselwirkungen berücksichtigt.

Im Jahre 1942 wurde jedoch von FLORY die bisherige Theorie um einen Wechselwirkungsterm erweitert. Nach dieser Theorie berechnet sich die Aktivität der gelösten Komponente in der polymeren Phase wie folgt:

$$\ln(a_i) = \ln(\phi_i) + (1 - \phi_i) - \frac{1 - \phi_i}{r_s} + \chi(1 - \phi_i)^2 \quad (2.120)$$

Dabei ist χ der Wechselwirkungsparameter und r_s die Segmentzahl

$$r_s = \frac{M_2 / \rho_2}{M_1 / \rho_1} \quad (2.121)$$

Bei hohen Segmentzahlen, was im Allgemeinen der Fall ist, kann der Segmentzahl abhängige Teil in Gl. (2.120) vernachlässigt werden und man erhält zusammen mit Gl. (2.112) folgende Beziehung zur Berechnung der Löslichkeit von Monomer im Polymer:

$$\ln\left(\frac{p_i}{p_{S,i}}\right) = \ln(\phi_i) + (1 - \phi_i) + \chi(1 - \phi_i)^2 \quad (2.122)$$

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Durchführung von Polymerisationen

Je nach Polymerisationsverfahren wurde flüssiges oder gasförmiges Propylen (*Messer Griesheim*, 99.95 %) mit neuartigen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren polymerisiert. Die Katalysatoren, zwei extern geträgerte und zwei in-situ geträgerte (mehr dazu in Kapitel 3.1.2), wurden von der Firma *Borealis Polymers Oy* (Finnland) zur Verfügung gestellt.

Einer kurzen Beschreibung der Polymerisationsanlage folgt die Durchführung der Katalysatoraktivierung, die eine wichtige Schlüsselrolle für den Polymerisationsprozess darstellt. Im Gegensatz zu Metallocenen, die mit Methylalumoxan (MAO) als Co-Katalysator (und oft zugleich Träger) bereits aktiviert vorliegen und direkt nach der Einwaage zur Polymerisation eingesetzt werden können, muss jede einzelne Charge des *Ziegler-Natta*-Katalysators vor der Polymerisation aktiviert werden. Die Aktivierung kann mit unterschiedlichen Aluminiumalkyl-Verbindungen wie z.B. Triethylaluminium (TEA) oder Tributylaluminium (TBA) erfolgen. Im aktivierten Zustand ist der Katalysator nicht sehr haltbar, sondern unterliegt Deaktivierungsprozessen, was allgemein als „Aging“ bezeichnet wird.

3.1.1 Polymerisationsanlage

Die für diese Arbeit aufgebaute Polymerisationsanlage basiert auf dem Minireaktor-Konzept, das im Arbeitskreis seit Jahren angewendet wird^[50, 58, 87]. Die geringen Reaktorvolumina ermöglichen ein Katalysator-Screening verbunden mit kinetischen Studien bei sehr kleinen Einsatzmengen (2,5-10 mg). Durch die geringen Katalysatormengen ist auch der Verbrauch an Monomer gering.

Den schematischen Aufbau der Polymerisationsanlage zeigt Abb. 3-1. Das Herzstück der Anlage bildet ein 100 ml mit einem speziellen Ankerührer gerührter Miniautoklav (*Premex*, Schweiz). Die im Arbeitskreis bisher verwendeten Minireaktoren waren ungerührt, da sie vorrangig zur Untersuchung der Polymerisationskinetik mittels Videomikroskopie^[57, 58, 59] eingesetzt wurden.

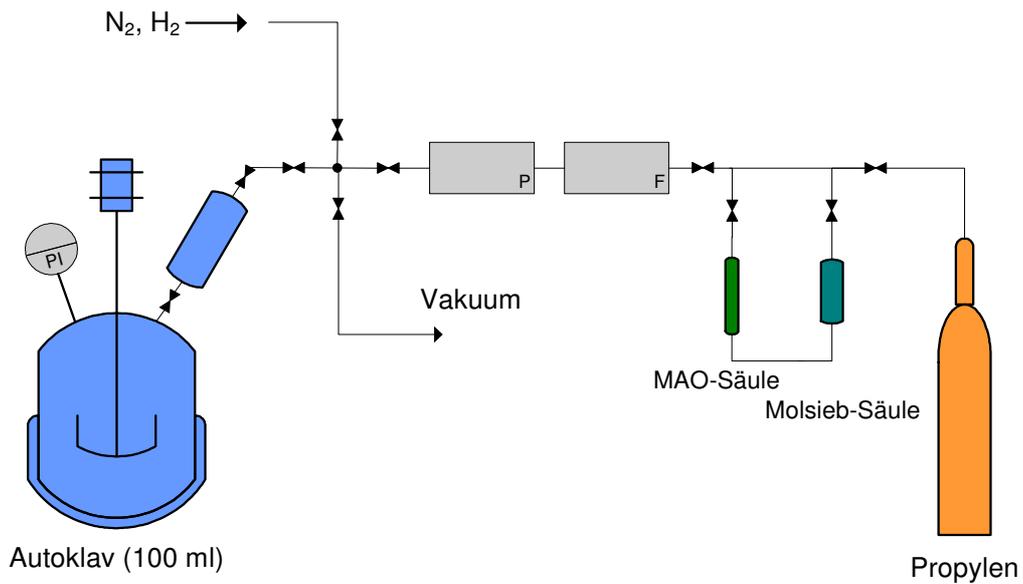


Abb. 3-1: Anlage zur Polymerisation von Propylen

Der Miniautoklav, dargestellt in Abb. 3-2, sitzt in einem Chassi das über einen Thermostaten (*Huber*, Unistat Tango) temperiert wird. Durch die Trennung von Reaktor und Temperaturmantel (Chassi) kann dieser ausgebaut und wegen seiner kleinen Bauform in eine Glovebox eingeschleust werden.

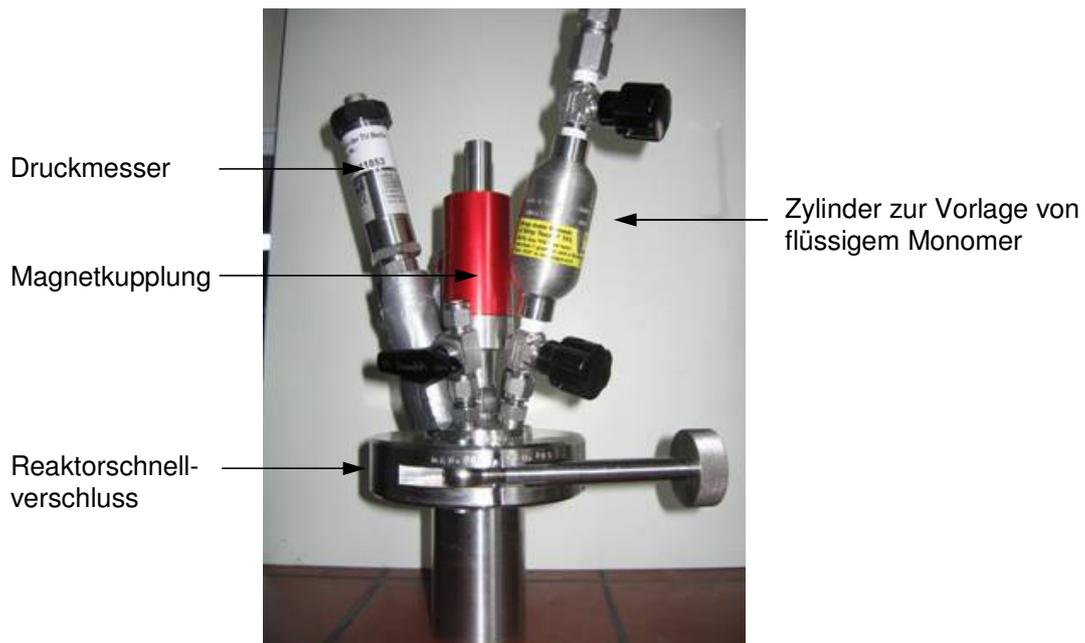


Abb. 3-2: Ansicht des Miniautoklavs

Der Reaktor wurde auf einen Maximaldruck von 40 bar ausgelegt und kann im Falle von Flüssigphasenpolymerisationen mit Propylen bis zu einer Polymerisationstemperatur von 70 °C eingesetzt werden. Am Reaktordeckel befindet sich ein 50 ml Edelstahlzylinder, in dem das flüssige Monomer vorgelegt wird. Mit Hilfe eines Schnellverschlusses kann der Reaktor einfach und schnell geöffnet und verschlossen werden.

Mittels zweier Reinigungssäulen (MAO und Molsieb 4Å), die einzeln zuschaltbar sind, kann das Monomer zusätzlich gereinigt werden. Wegen des hohen Reinheitsgrads des Propylens in der Vorratsflasche war die zusätzliche Reinigungswirkung gering, da die Katalysatoraktivität sich nicht zusätzlich erhöhte.

Das Messsystem zur Erfassung des Volumenstroms besteht aus einem Druckregler sowie aus drei parallel geschalteten Massendurchflussmessern (*Mättig*, HI-TEC-Serie). Jeder der Massendurchflussmesser besitzt einen bestimmten Messbereich, wodurch sich ein Gesamtmessbereich von 3 – 500 ml/min ergibt. Die Massendurchflussmesser werden über Magnetventile angesteuert, je nach dem welcher Messbereich für die Polymerisation benötigt wird.

Es muss noch erwähnt werden, dass die Kugellager in der Magnetkupplung gegen Gleitringlager aus Graphit ausgetauscht wurden, da sie durch Polymerpartikel zerstört worden sind. Dennoch musste die Rührwelle besonders bei Flüssigphasenpolymerisationen regelmäßig ausgebaut werden, um gebildetes Polymer zu entfernen.

3.1.2 Eingesetzte Katalysatoren

Für die Flüssigphasenpolymerisation wurden vier *Ziegler-Natta*-Katalysatoren der Firma *Borealis Polymers Oy* eingesetzt, deren Zusammensetzung, Partikelgröße und Oberfläche in Tab. 3-1 zusammengefasst sind.

Tab. 3-1: Übersicht der eingesetzten Katalysatoren mit entsprechender Zusammensetzung

	Zusammensetzung			Oberfläche (m ² /g)	\bar{d}_{Kat} (μm)
	Ti (wt%)	Mg (wt%)	Trägerung		
Kat.1	3,5	12,3	in-situ	1-2	35
Kat.2	3,0	10,2	in-situ	1-2	24
Kat.3	2,7	6,0	SiO ₂ *	150	58
Kat.4	2,1	21	MgCl ₂	>300	70

* Grace Davison; SYLOPOL® 555J, Oberfläche 350 m²/g

Kat.1 und Kat.2 wurden mit einem speziellen Emulsionsverfahren hergestellt^[88]. Darin wird in-situ ein flüssiges zwei-Phasensystem erzeugt, worin eine Phase den Katalysator enthält (TiCl₄, Mg-Komplex, Di-oktylphthalat) und die andere Phase Heptan ist. Die Emulsion wird mit einem Tensid stabilisiert. Durch Verfestigung entsteht ein disperses System, deren Katalysatorpartikel isoliert und getrocknet werden.

Kat.3 wird nach demselben Verfahren hergestellt, wobei vor der Verfestigung noch Silika-Partikel zugesetzt werden. Kat.4 wurde nach einer anderen Methode hergestellt^[89]. Im ersten Schritt wird ein Träger aus MgCl₂ und Ethanol hergestellt und das Adukt geschmolzen. Das durch Sprühkristallisation erzeugte MgCl₂×EtOH wird in einem zweiten Schritt mit Di-Alkylphthalat und TiCl₄ imprägniert.

Per Definition werden Kat.1 und Kat.2 als in-situ trägerte (self supported) bezeichnet, während die anderen extern geträgerte Katalysatoren sind. Der wichtigste Unterschied zu extern geträgerten Katalysatoren ist, dass Kat.1 und Kat.2 praktisch unporös sind. Die Katalysatorpartikel sind zudem ideal kugelförmig und haben enge Partikelgrößenverteilungen.

Die Partikelgrößenverteilungen der zwei extern geträgerten Katalysatoren enthält Abb. 3-3.

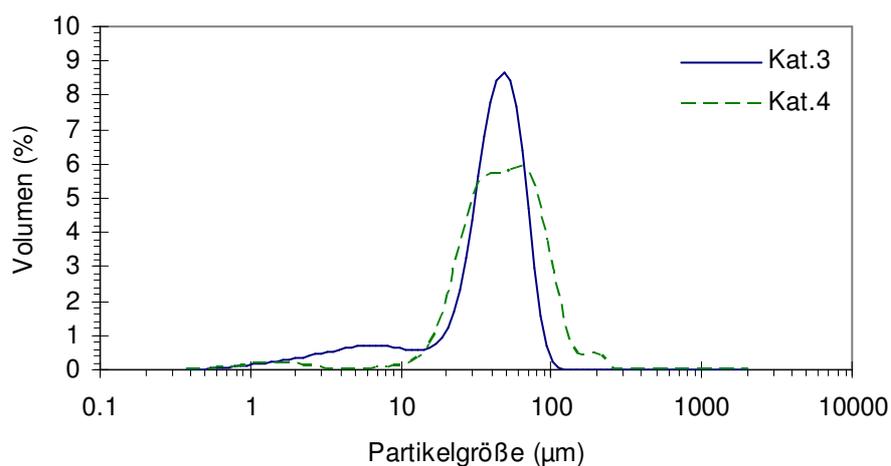


Abb. 3-3: Partikelgrößenverteilungen verwendeter Katalysatoren (gemessen bei *Borealis Polymers Oy* mit *Coulter LS 200* bei Raumtemperatur in Heptan)

3.1.3 Aktivierung des Katalysators

Die *Ziegler-Natta*-Katalysatoren auf Basis von Titan- und Magnesiumchlorid sind allein nicht aktiv und müssen erst aktiviert werden. Dazu wurde TEA als Co-Katalysator verwendet.

Die Aktivierung der Katalysatoren erfolgte in Suspension mit einer dafür hergestellten Aktivierungslösung. Als Aktivierungslösung wurde eine Lösung aus Triethylaluminium (TEA) (*Crompton*, 96 %) in Pentan (*Sigma Aldrich*, 99 %) oder Heptan (*Sigma Aldrich*, 99 %) mit einer Aluminiumkonzentration von $c(\text{Al}) = 0,21 \text{ mol/l}$ verwendet.

Aufgrund der sehr hohen Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit der Katalysatoren erfolgte die Aktivierung in einer Glovebox (*Braun Unilab 130*) unter Stickstoffatmosphäre (5.0). Das verwendete Pentan wurde von Wasser und Sauerstoffresten befreit, indem es unter N_2 -Atmosphäre über Natrium (*Sigma Aldrich*, 99 %) 48 h im Rückfluss gekocht wurde. Die Trocknung wurde mit Benzophenon als Indikator, der in Gegenwart mit dem Natrium einen typischen Farbwechsel anzeigt, überwacht. Die Farbe der Lösung wechselt von grün über blau (=wasserfrei) hin zu violett (=sauerstofffrei). Das Heptan (*Sigma Aldrich*, 99+%) wurde ohne weitere Aufbereitung verwendet.

In der Glovebox wurde zunächst der Katalysator (2,5-10 mg) abgewogen und im Reaktor vorgelegt. In einem separaten Glasgefäß wurde entsprechend der eingewogenen Katalysatormenge die Aktivierungslösung vorgelegt und mit der zugehörigen Menge Dicyclopentylmethoxisilan (D-Donor) versetzt. Bei der Katalysatoraktivierung wurde standardmäßig mit einem molaren Al/Ti Verhältnis von 250 : 1 sowie mit einem molaren Al/D-Donor Verhältnis von 10 : 1 gearbeitet ^[88].

Die Aktivierungslösung wurde 5 min geschüttelt anschließend die Hälfte dieser Lösung zum Katalysator gegeben und dieser 5 min bei leichtem Schütteln aktiviert. Danach wurde die Lösung mit einer Spritze abgezogen und die restliche Hälfte der Aktivierungslösung zugegeben. Diese dient zugleich als Radikalfänger (Scavenger) zum Entfernen von noch vorhandenen Verunreinigungen im Monomer. Der Reaktor wurde anschließend verschlossen und aus der Glovebox ausgeschleust. Zur Vorbereitung der Gasphasenpolymerisationen wurde die Aktivierung größtenteils in einer Heptanlösung durchgeführt, die ebenfalls die gleiche Konzentration an Donor bzw. Aluminium enthielt.

3.1.4 Polymerisation in Flüssigphase

Der Reaktor wurde mit dem vorgelegten und aktivierten Katalysator an die Anlage angeschlossen und die Monomerzuleitung mehrmals mit Stickstoff gespült. Dann wurde das flüssige Propylen in einen, am Reaktordeckel montiertem 50 ml Edelstahlzylinder (Swagelok[®]) vorgelegt und die Einwaage bestimmt.

Mit 15 bar Stickstoff wurde das flüssige Propylen ($p_{\text{Dampf},25^\circ\text{C}} = 11,55 \text{ bar}$) in den Reaktor gepresst, dieser mit dem Ventil zum Zylinder verschlossen und mit einem Thermostaten (Huber, Unistat Tango) auf Reaktionstemperatur gebracht. Druck und Temperatur im Reaktor wurden online aufgezeichnet. Der Reaktorinhalt wurde mit einem verdrehten Ankerrührer (zur vertikalen Durchmischung) bei einer Drehzahl von 290 U/min gerührt.

Zur Messung des Druckes während der Polymerisation diente ein am Reaktordeckel angeschlossener digitaler Druckmesser (*Leitenberger*, DMP 333i), der den Druck mit einer Genauigkeit von 0,1 % erfassen kann. Die Temperatur wurde mit einem im Reaktor eingelassenen Temperaturfühler (PT 100) erfasst.

Zur Bestimmung der Polymerisationskinetik wurde die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 70 °C variiert. Die Polymerisationszeit wurde im weiten Bereich zwischen 0,2 bis 6 Stunden variiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde der Reaktor entspannt, evakuiert und mehrmals mit Stickstoff gespült, um restliches Monomer zu entfernen.

3.1.5 Polymerisation in Gasphase

Der Reaktor wurde mit dem vorgelegten und aktivierten Katalysator an die Anlage angeschlossen und die Monomerzuleitung mehrmals mit Stickstoff gespült. Am eingebauten Nachdruckregler (*Mättig*, HI-TEC-Serie) wurde der gewünschte Propylendruck eingestellt. Über einen Bypass wurde der Reaktor schnell befüllt, dann auf die Monomerzufuhr über Massendurchflussmesser (*Mättig*, HI-TEC-Serie) umgestellt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt.

In den ersten Polymerisationsexperimenten, bei denen der Katalysator ohne externen Donor aktiviert wurde, erfolgte die Monomerzufuhr erst nach Erreichen der stationären Reaktortemperatur. Der Reaktorinhalt wurde mit einer Drehzahl von 290 U/min gerührt.

Zur Bestimmung der Polymerisationskinetik wurde die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 70 °C und der Propylendruck zwischen 3 und 10 bar variiert. Die Polymerisationszeit betrug dabei zwischen 1 und 6 h.

Nach Beendigung der Polymerisation wurde der Reaktor entspannt, evakuiert und mehrmals mit Stickstoff gespült, um restliches Monomer zu entfernen.

Zur Auswertung der Kinetik wurde der Monomerverbrauch mit Hilfe der oben erwähnten Massendurchflussmesser aufgezeichnet. Zur Kontrolle wurden zusätzlich der Temperaturverlauf im Reaktor sowie der Druck aufgezeichnet.

3.1.6 Herstellung von Polymermembranen

Da einige Gruppen wie SCHABEL et al.^[90] und SVEJDA et al.^[92] für Sorptionsmessungen (Kap. 3.2.2) Polymermembrane verwendeten, wurden diese auch in der vorliegenden Arbeit hergestellt. Dafür wurde das Polymerpulver in eine Metallform (Dicke 400 und 1000 µm) gefüllt und auf der Heizfläche einer Hochdruckpresse (*Schwabenthan*, Polystat 200T) bei 180 °C aufgeschmolzen. Dann wurde die Schmelze 5 min bei 20 bar vorgepresst und danach weitere 5 min bei 200 bar gepresst. Anschließend wurde das Ganze unter Aufrechterhaltung des Pressdruckes innerhalb von 4 min auf 40 °C abgekühlt. Die Membran wurde dann aus der Metallform herausgeschnitten.

3.2 Durchführung von Sorptionsmessungen

Sorptionsmessungen können auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde die gravimetrische Methode verwendet, bei der die Sorption in einer Mikrowaage mit magnetischer Aufhängung untersucht wurde. Diese Methode wird vielfach eingesetzt [50,87,90,91,92,93]. Daneben gibt es noch einige andere Messmethoden. Bei SLIEPCEVICH et al. [94] wurde die Sorption von Ethylen und Propylen in Polypropylen mittels Gaschromatographie untersucht, wobei eine Chromatographiesäule mit dem Polymer gepackt wurde. Bei SATO et al. [95] wurde die Sorption von CO₂ in Polypropylen mit einer Druckabfall-Technik untersucht. Sorptionsmessungen werden entweder direkt am Polymerpulver durchgeführt oder, wie zuvor beschrieben, an einer daraus hergestellten Polymermembran.

3.2.1 Aufbau der Sorptionsapparatur

In einer von GARMATTER [87] aufgebauten Magnetschwebewaage (*Rubotherm*) wurde die Sorption von Propylen in Polypropylen gravimetrisch untersucht. Die Abb. 3-4 zeigt den schematischen Aufbau der Magnetschwebekupplung, die mit einer Mikrowaage (*Mettler-Toledo*) verbunden ist. Die Mikrowaage kann Gewichtsänderungen mit einer Auflösung von 10 µg registrieren.

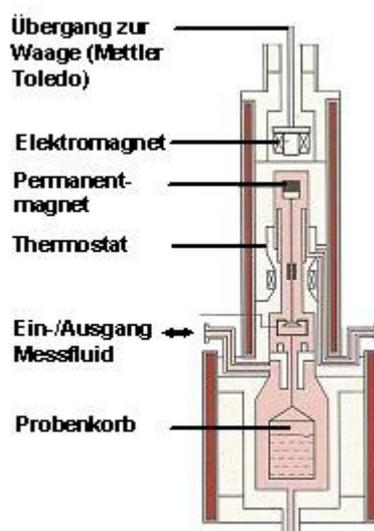


Abb. 3-4: Schematische Abbildung der Magnetschwebewaage

Die Magnetschwebekupplung ermöglicht ein berührungsfreies Messen der Polymerprobe, die dadurch von der Umgebung isoliert ist.

3.2.2 Durchführung von Sorptionsmessungen

Das dem Reaktor entnommenen Polymer wurde zunächst in verschiedenen Fraktionen (100 – 1000 μm) mittels eines Siebrüttlers (eigene Konstruktion) gesiebt. Von jeder Polymerfraktion wurden zwischen 0,5 und 2 g in den Probenkorb der Sorptionsapparatur vorgelegt und anschließend das gesamte System evakuiert, um restliches Monomer aus dem Polymer zu entfernen. Nach Beaufschlagung des Messsystems mit einem zuvor eingestellten Monomerdruck wurde die Gewichtszunahme der Polymerprobe über die Zeit aufgezeichnet. Nachdem die so ermittelte Sorptionskurve einen stationären Zustand erreicht hatte, wurde das System evakuiert. Die Sorptionsmessungen wurden bei verschiedenen Monomerdrücken zwischen 1 und 10 bar sowie bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 80 °C durchgeführt.

Bei jeder Sorptionsmessung wurden, neben dem Gewicht der Probe, auch Temperatur und Druck aufgezeichnet. Für die genaue Ermittlung der Änderung der Masse im System müssen Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Wenn das an einer Waage hängende Probengefäß, in dem sich das Polymer befindet, mit Druck beaufschlagt wird, erfährt das Probengefäß und die darin enthaltene Polymerprobe einen Auftrieb. Dieser Auftrieb verringert das tatsächliche Gewicht von Probengefäß und der Polymerprobe. Daher muss für die Bestimmung der Massenzunahme durch die Absorption das Gewicht der Probenaufhängung inklusive Polymer um den erwähnten Auftrieb korrigiert werden. Diese Auftriebskorrektur wurde von BARTKE⁵⁰ ermittelt und in die Auswertesoftware implementiert.

Andererseits kann der Auftrieb zur Bestimmung der Polymerdichte herangezogen werden. Allerdings darf dabei nur der Auftrieb der Polymerprobe gemessen werden, d.h. der Auftrieb der Probenaufhängung und des Probengefäßes muss, wie oben beschrieben, kompensiert werden.

Zur Dichtebestimmung wurde die eingewogene Polymerfraktion in die Sorptionsanlage eingebracht und evakuiert. Dann wurden verschiedene N_2 – Drücke (1-10 bar) auf die Probe gegeben und jeweils bis zur Stationarität des Messsystems gewartet.

3.3 Polymeranalysen

3.3.1 Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität der Polymerproben wurde mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC-6 *Perkin Elmer*) bestimmt. Dazu wurde etwa 10 mg der zu untersuchenden Substanz (als Pulver oder als Stück Membran) in ein DSC Aluminiumpfännchen eingewogen. Das DSC-Pfännchen wurde von 120 bis 180 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min aufgeheizt und der Wärmefluss detektiert. Nach dem ersten Aufheizen wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 2 °C abgekühlt und danach mit der gleichen Heizrate erneut aufgeheizt.

Für die Auswertung der Kristallinität muss als Referenzwert die Schmelzenthalpie für 100 % kristallines isotaktisches Polypropylen einbezogen werden. In der Literatur gibt es jedoch unterschiedliche Angaben zum Referenzwert, die auf teilweise unterschiedliche Messmethoden zurückzuführen sind. So ermittelte WUNDERLICH^[96] einen Wert von 165 ± 18 J/g. BRANDRUP und IMMERGUT^[97] ermittelten einen Wert von 209 J/g, während der ICI DSC Standard einen Wert von 185 J/g^[98] für 100 % kristallines Polymer zugrunde legt.

3.3.2 Bestimmung der Porosität

Die Oberfläche der Katalysator und Polymerpartikel wurde bei *Borealis Polymers Oy* mit der BET-Methode (Micromeritics, ASAP 2400) bestimmt. Dabei wird Stickstoff adsorbiert und anhand der Menge, sowie dem Platzbedarf eines Moleküls, die Gesamtoberfläche der Probe ermittelt.

3.3.3 Bestimmung der Schüttdichte des Polymerpulvers

Die Schüttdichte der Polymerpartikel wurde gravimetrisch durch Wiegen einer locker gepackten Polymerschüttung bestimmt. Diese Polymerschüttung wurde in einer 2 ml Kunststoffspritze (mit verschlossener Kanülenöffnung) vorgelegt, das Volumen bestimmt und auf einer Waage (Mettler-Toledo) gewogen. Für die Bestimmung des Volumens der Schüttung wurde der Stempel handfest hineingedrückt und der Wert an der Skala abgelesen. Die theoretisch maximale Schüttdichte kugelförmiger Partikel gleicher Größe mit einer Kristallinität von 60 % liegt bei 550 g/l^[99].

3.3.4 Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung

Die Molmasse und Molmassenverteilung der Polymerproben wurde mittels GPC (Gel Permeations Chromatographie) bei *Borealis Polymers Oy* analysiert. Die eingewogene Polymerfraktion wurde dazu in heißem 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gelöst, danach filtriert und analysiert (Waters GPCV 2000). Die Säulen und der Injektor der GPC-Apparatur wurden auf 140 °C temperiert. Die Flussrate der Lösung betrug dabei 1 ml/min.

3.3.5 Bestimmung der Polymermorphologie

3.3.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Polymere wurden mit einem Feldemissions-elektronenmikroskop (*Hitachi S-4000*) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden kleine Mengen Polymerpulver auf einer Trägerplatte fixiert, mit Gold besputtert und im Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV im Sekundärelektronenmodus beobachtet. Für Aufnahmen der inneren Struktur der Partikel wurden diese mit Hilfe einer Rasierklinge aufgeschnitten und die Polymerstücke unter einer Stereolupe auf einer Trägerplatte ausgerichtet und fixiert. Die Partikelstücke wurden ebenfalls mit Gold besputtert.

3.3.5.2 Computertomographie

Von Polymerpartikeln wurde mit Hilfe von Synchrotronstrahlen an der Strahlapparatur der BAM bei der Bessy (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) computertomographische Aufnahmen vorgenommen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, einen Einblick in das Innere der Partikel zu bekommen, ohne diese vorher mechanisch bearbeiten zu müssen. Die Polymerproben wurden im Rahmen der Untersuchungsreihe mit einer Röntgenenergie von 10 keV untersucht. Von den Partikeln wurden Einzelschnitte aufgenommen, die drei zueinander senkrecht stehende Ebenensätze K, I, J bilden. Schematisch zeigt Abb. 3-5 den dreidimensionalen Bilddatensatz.

Die Buchstaben i, j und k bezeichnen die jeweilige Nummer der Ebene. Die Zählrichtung ist in Richtung der Pfeile. Dadurch kann eine eindeutige Zuordnung der Einzelebenen gewährleistet werden.

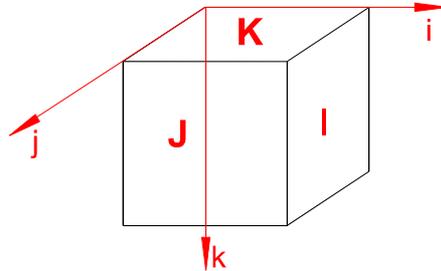


Abb. 3-5: Aufbau des dreidimensionalen Bilddatensatzes

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Katalysatoraktivität

Wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei in-situ geträgerte Katalysatoren (Kat.1 und Kat.2) sowie zwei extern geträgerte Katalysatoren (Kat.3 auf SiO₂ und Kat.4 auf MgCl₂) hinsichtlich ihrer Aktivität sowie ihrer Polymerisationskinetik untersucht. Dieses Kapitel vergleicht die mittleren Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren in Abhängigkeit vom Katalysatortyp, Temperatur, Druck (nur für Gasphasenpolymerisation) und Prozessführung miteinander. Eine kinetische Auswertung der Polymerisation erfolgt getrennt nach Polymerisationsprozess in den Kapiteln 4.4 und 4.5.

Über die Polymerausbeute lässt sich zunächst eine mittlere Katalysatoraktivität \bar{R}_p berechnen. Bei der kinetischen Auswertung später wird statt Katalysatoraktivität der Begriff Polymerisationsrate verwendet, was jedoch gleichbedeutend ist. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Katalysatoren, die unterschiedliche Mengen an Titan enthalten, wurde die Polymerausbeute auf die vorhandene Menge Titan normiert.

Die Katalysatoraktivität kann vielfältig durch physikalische und chemische Vorgänge beeinflusst werden. Dazu gehören Einflüsse wie die Morphologie des Katalysators, Reaktionsbedingungen in Form von Druck und Temperatur aber auch Einflüsse von verschiedenen Substanzen, wie z.B. Co-Katalysator, externer Donor (ED), interner Donor (ID) oder Wasserstoff. Einige dieser genannten Einflüsse wurden untersucht und werden im Folgenden dargelegt.

4.1.1 Einfluss der Aktivierungslösung

Wie im Kapitel 3.1.3 beschrieben, wurde bei den überwiegenden Experimenten in Gegenwart eines Teils der Aktivierungslösung polymerisiert. Das in der Aktivierungslösung enthaltene TEA, fungiert einerseits als Scavenger, um mögliche Verunreinigungen im Reaktionsmedium zu entfernen, und andererseits als Reaktivator des inaktiven Titans.

Als besonders empfindlich in Bezug auf die Katalysatoraktivität hat sich das Zusammenspiel zwischen TEA und externem Donor herausgestellt. Dies wurde jedoch ausschließlich am Katalysator 1 untersucht.

Wurde Kat.1 mit Donor aktiviert und mit Aktivierungslösung polymerisiert (= Standardexperiment), war die Polymerausbeute am höchsten. Wurde der Katalysator ebenfalls mit Donor aktiviert aber die Polymerisation ohne Aktivierungslösung durchgeführt, entstand kein Polymer. Wurde Kat.1 ohne Donor aktiviert und die Polymerisation ohne Aktivierungslösung durchgeführt, war die Polymerausbeute bedeutend geringer als beim Standardexperiment. Die Aktivierung ohne Donor aber mit Anwesenheit der Aktivierungslösung während der Polymerisation führte zu einer etwas geringeren Polymerausbeute gegenüber dem Standardexperiment sowie leicht verklebtem Polymer. Das verklebte Produkt resultiert dabei aus einer reduzierten Isotaktizität des gebildeten Polymers durch die Abwesenheit des Donors. Der Donor sorgt daher während der Aktivierungsphase für die Bildung aktiver Zentren, die hoch isotaktisches Polymer produzieren können.

Die Tab. 4-1 fasst nochmal den Einfluss des externen Donors und des Vorhandenseins der Aktivierungslösung während der Polymerisation auf die mittlere Polymerisationsrate zusammen.

Tab. 4-1: Einfluss der Anwesenheit von externem Donor und Aktivierungslösung auf die mittlere Polymerisationsrate (Kat. 1, 55 °C, 5 bar, 3 h)

Donor +/-	Aktivierungslsg. +/-	R_p ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$)
-	-	2,4 ^a
-	+	7,5
+	-	0
+	+	8,3

^a Polymerisationszeit nur 1h

4.1.2 Einfluss der Prozessführung

Nachfolgend wird der Einfluss der Prozessführung (Flüssig- u. Gasphase, mit oder ohne Wasserstoff) incl. Prozessbedingungen wie Temperatur und Druck auf die Katalysatoraktivität untersucht.

4.1.2.1 Die Katalysatoraktivität bei der Flüssigphasenpolymerisation

Bei der Flüssigphasenpolymerisation wurde die Temperatur zwischen 25 und 70 °C variiert. Den Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Katalysatoraktivität für die untersuchten Katalysatoren bei der Flüssigphasenpolymerisation zeigt Tab. 4-2.

Tab. 4-2: Mittlere Katalysatoraktivitäten für verschiedene Temperaturen und Katalysatoren bei der Flüssigphasenpolymerisation ohne Wasserstoff (Polymerisationszeit jeweils 1 h).

T (°C)	\bar{R}_p^{**} (kg _{PP} /g _{TI} ·h ⁻¹)			
	Kat.1	Kat.2	Kat.3	Kat.4
25	13,1	5,1	5,5	14,0
35	28,8	10,5	9,6	29,4
45	52,8	-	-	59,2
55	75,7	26,3	19,0	87,6
70	28,9	23,0	27,0	124,4

** Die Werte sind zugleich Mittelwerte mehrerer Versuche bei jeweils gleicher Temperatur

Ein wichtiges Ergebnis ist, dass unporöse Katalysatoren genauso aktiv sein können wie poröse Katalysatoren. So fragmentieren sowohl die porösen als auch die unporösen Katalysatoren, was von ABBOUD mit Hilfe der Schmelz-Mikroskopie nachgewiesen wurde [100]. Bei dieser Methode werden unter einem Schmelz-Mikroskop Polymerpartikel geschmolzen, wobei die Katalysatorfragmente sich optisch vom Polymer abheben. Die Fragmentierung geschieht jedoch unterschiedlich schnell, worauf später detaillierter eingegangen wird.

Bei den in-situ geträgerten Katalysatoren Kat.1 und Kat.2 nimmt die mittlere Aktivität bis zu einer Polymerisationstemperatur von 55 °C zu und bei 70 °C wieder ab.

Eine Ursache könnte der Deaktivierungsprozess des Katalysators sein, der mit steigender Temperatur derart zunimmt, dass er den Polymerisationsprozess dominiert. In diesem Fall würde die Polymerisationsgeschwindigkeit durch die Abnahme der Anzahl aktiver Zentren sinken, was durch den Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit aufgrund der Temperaturerhöhung nicht mehr kompensiert werden kann. Ein weiterer Grund wäre eine vorliegende Diffusionslimitierung, bei der das Monomer schneller verbraucht wird, als durch Diffusion nachgeliefert werden kann. In diesem Fall würde die Polymerisationsgeschwindigkeit durch eine niedrigere Propylenkonzentration abnehmen.

Eine Überhitzung (Overheating) des Katalysators, was unter Umständen zur totalen Deaktivierung des Katalysators führt, kann aufgrund der wesentlich geringeren Polymerisationsrate im Vergleich zur Polymerisation bei *Borealis Polymers Oy* (800 - 1200 kg_{PP}/g_{Ti}·h⁻¹ bei 70 °C mit H₂) vernachlässigt werden. Bei den extern geträgerten Katalysatoren Kat.3 und Kat.4 nimmt die Katalysatoraktivität im untersuchten Temperaturbereich jedoch kontinuierlich zu. Die Ursache kann im unterschiedlichen Fragmentierungsverhalten der Katalysatoren liegen.

Beim Silica-geträgerten Katalysator, der die geringste Aktivität zeigte, erfolgt die Fragmentierung wesentlich langsamer^[100]. Dadurch werden erst verzögert zusätzliche aktive Zentren im Polymerisationsverlauf freigesetzt. Aufgrund der geringeren Anzahl an aktiven Zentren besonders zu Beginn der Polymerisation sinkt die Polymerisationsrate. Der aktivste Katalysator ist der MgCl₂ geträgerte Kat.4, der ebenso wie die in-situ geträgerten Katalysatoren eine schnelle Fragmentierung zeigt.

Die geringere Polymerisationsrate von Kat. 2 ist ohne weitere Kenntnisse von Kinetik und Morphologie nicht einfach zu erklären. Bei der Auswertung der Kinetik wird dieser Punkt daher noch mal aufgegriffen.

Die Unterschiede in den Aktivitäten zwischen verschiedenen Katalysatoren können prinzipiell aus einer unterschiedlichen Anzahl aktiver Zentren resultieren. Dies wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, doch zeigen andere Arbeiten, wie später noch erwähnt wird, Unterschiede in der Zahl aktiver Zentren zwischen verschiedenen Katalysatoren. Dennoch erlauben die Werte in Tab. 4-2 einen Vergleich, wie die Katalysatoren unter den jeweiligen Prozessbedingungen arbeiten.

4.1.2.2 Die Katalysatoraktivität bei der Gasphasenpolymerisation

Eine Übersicht der Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von Katalysatortyp, Temperatur und Druck im Falle der Gasphasenpolymerisation zeigt Tab. 4-3.

Tab. 4-3: Mittlere Katalysatoraktivitäten für verschiedene Temperaturen und Katalysatoren bei der Gasphasenpolymerisation über jeweils 3 h.

T (°C)	\bar{R}_p^{**} (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)						
	Kat.1		Kat.2		Kat.3	Kat.4	
	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar	10 bar	5 bar	10 bar
25	5,0	11,2	2,3	5,7	3,6	6,0	9,9
35	7,6	17,0	3,1	6,8	4,4	9,9	15,3
45	-	-	-	-	-	-	22,4
55	8,4	23,9	4,3	11,2	8,3	16,3	35,2
70	4,7	12,0	2,2	7,7	5,5	11,9	53,1

** Die Werte sind zugleich Mittelwerte mehrerer Versuche bei jeweils gleicher Temperatur

Aufgrund der geringeren Propylenkonzentration im Polymer bei der Gasphasenpolymerisation, sind die mittleren Polymerisationsraten erwartungsgemäß geringer.

Wie bei der Flüssigphasenpolymerisation ist der MgCl₂-geträgerte Katalysator am aktivsten. Zwischen den Experimenten bei 5 und 10 bar ist die Proportionalität bezüglich der Polymerisationsrate für 25 und 35 °C gut erkennbar. Bei höheren Temperaturen zeigen die Versuche bei 10 bar eine teilweise höhere Polymerisationsrate, als durch den Anstieg der Monomerkonzentration im Polymer (gegenüber 5 bar) zu erwarten wäre.

Beim aktivsten Katalysator 4 könnte bei 5 bar eine Diffusionslimitierung vorliegen, das heißt das Monomer wird schneller verbraucht, als es nachgeliefert werden kann. Der Einfluss des Stoff- und Wärmetransportes auf den Polymerisationsverlauf wird ausführlich im Kapitel 4.6 beschrieben. Eine andere Erklärung wäre, dass bei 10 bar die Katalysatorpartikel schneller von einer Polymerschicht umhüllt werden und somit vor einer Deaktivierung, durch Überreduktion mit dem anwesenden TEA, geschützt werden. Die Katalysatorpartikel könnten dadurch auch vor Verunreinigungen, die mit dem Monomer in den Reaktor gelangen, geschützt werden.

Bei den in-situ geträgerten Katalysatoren Kat.1 und Kat.2 sinken, wie schon bei der Flüssigphasenpolymerisation beobachtet wurde, die Polymerisationsraten bei Temperaturen $>55\text{ °C}$. Als Grund ist auch hier die zunehmende Deaktivierung mit steigender Temperatur anzusehen, die den Gesamtprozess dominiert. Eine genauere Analyse der Unterschiede erfolgt bei der Auswertung der Polymerisationskinetik.

4.1.2.3 Einfluss von Wasserstoff

Technisch wird Polypropylen nahezu ausschließlich bei Anwesenheit von Wasserstoff hergestellt. Dieser beeinflusst sowohl die Katalysatoraktivität als auch die Molmasse des Polymers und damit die Produkteigenschaften. In der vorliegenden Arbeit wurden Polymerisationen mit Wasserstoff nur für die Flüssigphasenpolymerisation durchgeführt. In Tab. 4-4 werden die mittleren Katalysatoraktivitäten der Polymerisation mit bzw. ohne Wasserstoff gegenübergestellt. Der Wasserstoffgehalt bezieht sich dabei auf die Molzahl des eingesetzten Propylens, bezeichnet als C_3 (mol/mol_{C_3}).

Tab. 4-4: Einfluss von Wasserstoff auf die mittlere Katalysatoraktivität (Polymerisationszeit jeweils 1 h)

T (°C)	\bar{R}_p^{**} ($\text{kg}_{PP}/\text{g}_{Ti}\cdot\text{h}^{-1}$)			
	Kat.2		Kat.4	
	mit H_2	ohne H_2	mit H_2	ohne H_2
25	17,2	5,1	-	14,0
55	140,9	26,3	171,8	87,6

** Die Werte sind zugleich Mittelwerte mehrerer Versuche bei jeweils gleicher Temperatur ($\text{H}_2 = 0,034\text{ mol/mol}_{C_3}$)

Generell wurde eine Erhöhung der mittleren Katalysatoraktivität, unter Einsatz von Wasserstoff, um den Faktor 2 bis 5 beobachtet. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Molmasse und Molmassenverteilung wird später im Kapitel 4.4.4 näher beschrieben. Wie im Kap. 2.1.1.3 (S.13) erwähnt, werden durch Wasserstoff potentielle Zentren (dormant sites) gebildet, die schnell durch Monomer reaktiviert werden können und so zur Polymerisation beitragen.

4.2 Analyse wichtiger Polymereigenschaften

4.2.1 Partikelgrößenverteilungen

Aus den erhaltenen Massen der gesiebten Polymerfraktionen konnte direkt die Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Der Gewichtsanteil für eine Siebgrößenfraktion ergibt sich aus der Masse der Partikel des jeweiligen Siebes dividiert durch die Gesamtmasse aller Partikel.

$$w_{PP,i} = \frac{m_{PP,i}}{\sum_i m_{PP,i}} \quad (4.1)$$

Für einige Polymerproben sind die Partikelgrößenverteilungen als Massenverteilung in Abb. 4-1 dargestellt.

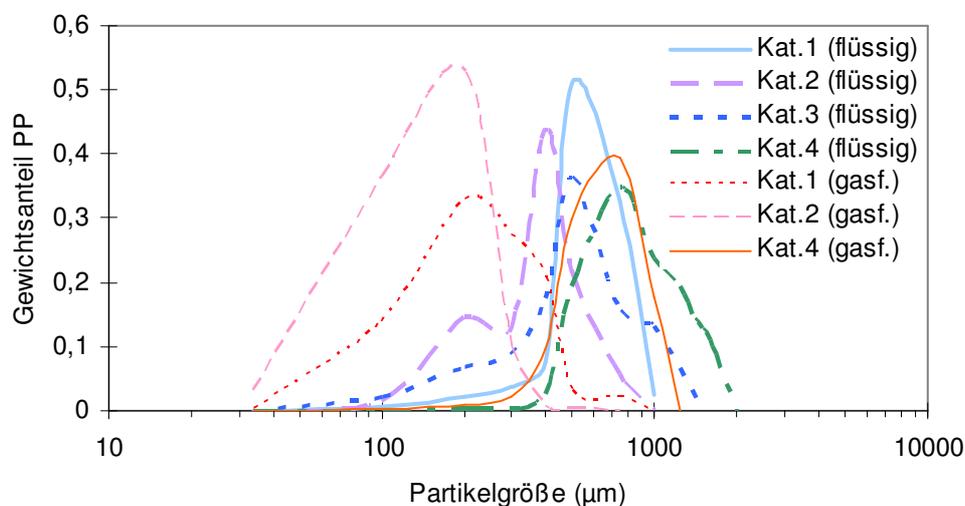


Abb. 4-1: Partikelgrößenverteilungen von verschiedenen Polymerproben (polymerisiert im flüssigen oder gasförmigen Monomer (5 bar) bei jeweils 55 °C).

Polymere die mit Kat.1 und Kat.2 in Gasphase hergestellt wurden, besitzen breitere Partikelgrößenverteilungen als das entsprechende Polymer aus der Flüssigphasenpolymerisation. Da die Teilchengrößenverteilung der Katalysatorpartikel selbst eng verteilt ist, müssten somit einige Partikel schneller wachsen als andere.

Dies kann jedoch nicht auf eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren zurückgeführt werden, da sonst auch beim Flüssigphasenprodukt eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung auftreten müsste. Bei Borealis wurde zudem eine gleichmäßige Verteilung der aktiven Komponente analysiert. Eventuell könnte die Zugänglichkeit für das Monomer aufgrund der kompakteren Struktur der Partikel bei der Gasphasenpolymerisation erschwert sein.

Beim Kat.4 treten keine signifikanten Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen zwischen beiden Polymerisationsprozesse auf. Teilweise erkennbare Bimodalitäten in den Verteilungen könnten aus der Siebanalyse resultieren, da die verwendeten Siebe keine einheitlichen Maschenweiten besitzen.

Die für die Polymerisation verwendeten Katalysatoren sowie die Polymerisationstemperatur zeigen keinen Einfluss auf die Breite der Verteilung. Die Lage der Verteilung wird ausschließlich durch die Aktivität bestimmt.

Neben dem Einfluss der Polymerisationsverfahren auf die Partikelgrößenverteilung wurde auch der Einfluss der Polymerisationsdauer auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Die Abb. 4-2 zeigt die Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer. Mit zunehmender Polymerisationsdauer verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Partikeln, wobei sich die Breite der Verteilung nicht ändert.

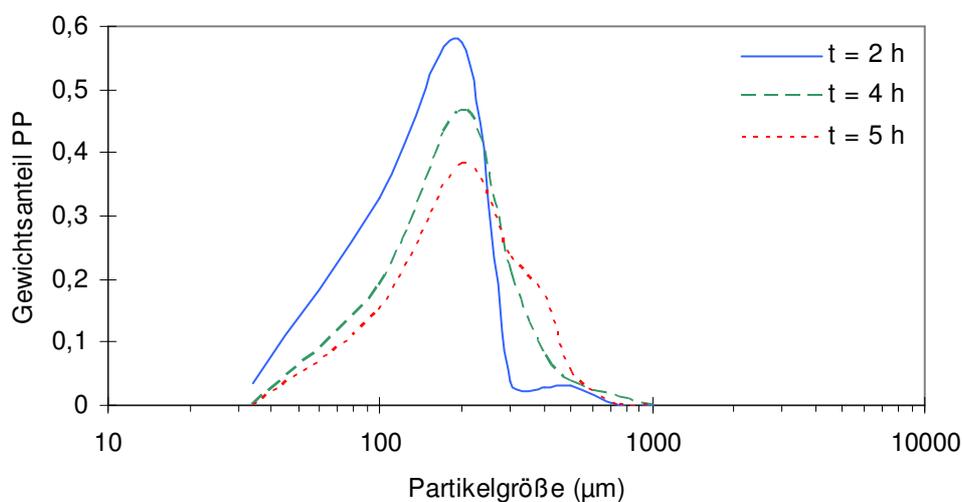


Abb. 4-2: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Polymerisationsdauer

4.2.2 Polymorphologie mit Kat. 1

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie (*Hitachi S 2700*) wurde die Morphologie der Polymerpartikel untersucht. Die Polymerpartikel, die mit Kat.1 polymerisiert wurden, sind überwiegend kugelförmig und können kompakt oder aufgebrochen sein. Der Feinanteil an irregulär geformten Partikeln ist vernachlässigbar klein. Zwei Übersichtsaufnahmen dazu werden in Abb. 4-3 gezeigt.

Polymerpartikel die in Gasphase polymerisiert wurden, sind überwiegend kompakt. Nur ein geringer Anteil der Partikel ist aufgebrochen. Im Gegensatz dazu sind fast alle Polymerpartikel, die in Flüssigphase polymerisiert wurden, aufgebrochen. Dabei erinnert die Form des Aufbrechens an eine Fragmentierung, wie sie zu Beginn der Polymerisation im Katalysatorkorn stattfindet.

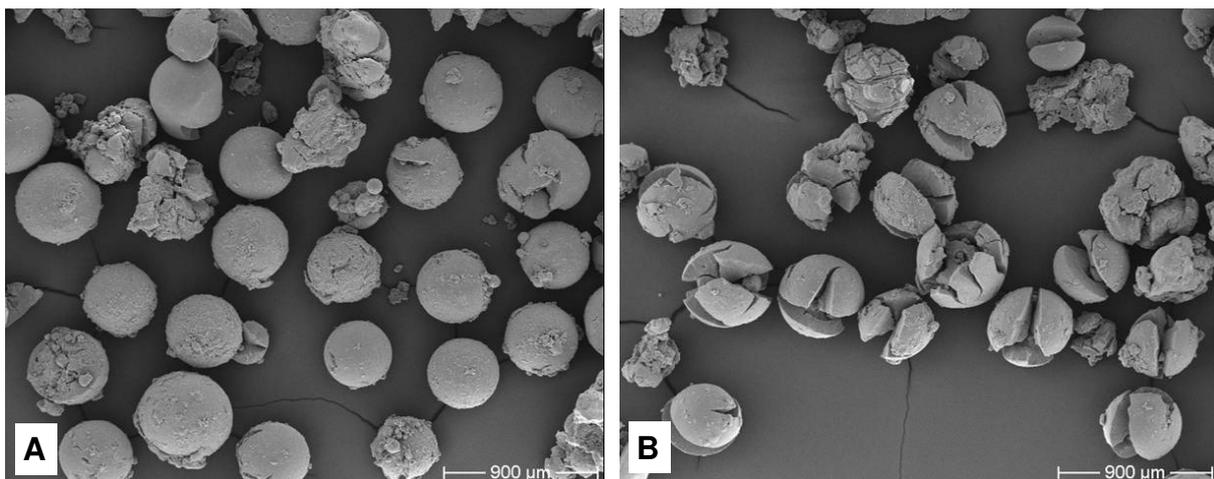


Abb. 4-3: REM Aufnahme von Polymerpartikeln polymerisiert mit Kat.1: **A** (Gasphase, 55 °C, 5 h) und **B** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Ein Vergleich unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen ergab, dass größere Partikel stärker aufgebrochen sind als kleine Polymerpartikel. In Abb. 4-4 sind stellvertretend jeweils ein Partikel aus der 150 µm Fraktion vom Gasphasen-Polymer und vom Flüssigphasen-Polymer gegenübergestellt. Während das Partikel aus dem Gasphasenprodukt kompakt ist, zeigt das in Flüssigphase polymerisierte Polymerpartikel Risse in der Oberfläche. Dieses Stadium kann als Beginn der so genannten Fragmentierung angesehen werden.

Ein Grund für das Aufbrechen der Partikel beim Flüssigphasenprodukt kann die höhere Polymerisationsrate sein, die im Partikel zu stärkeren Expansionskräften der wachsenden Polymerketten führt.

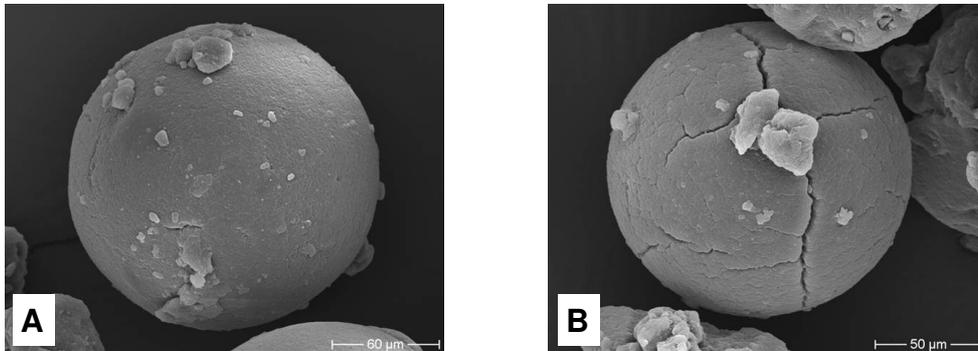


Abb. 4-4: REM Aufnahme je eines Polymerpartikels polymerisiert mit Kat.1: **A** (Gasphase, 55 °C, 5 h) und **B** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Eine mechanische Zerkleinerung durch den Rührer ist wenig wahrscheinlich, zumal die Partikel während der Gasphasenpolymerisation mit drei bis fünf Stunden bedeutend länger im Reaktor verweilen, als das Flüssigphasenprodukt (1 h). Die Morphologie des Polymers kann besonders durch die Temperatur verändert werden. Wird die Wärme nur schlecht aus dem Partikel abgeführt, kann es aufgrund der resultierenden Temperaturerhöhung im Partikel zu einer lokalen Verdampfung von Lösungsmitteln kommen. Dadurch kann sich das Partikel lokal oder global ausdehnen und unter Umständen sogar aufbrechen. Während der Flüssigphasenpolymerisation entsteht zwar durch die höhere Reaktionsrate mehr Reaktionswärme im Partikel, die jedoch durch das flüssige Propylen, das die Partikel umgibt, besser abgeführt wird, als wenn das umgebene Medium ein Gas ist. Der Hauptwiderstand bei der Wärmeabfuhr besteht im Wärmeübergang vom Partikel an das umschließende Medium (siehe auch Kap. 2.2.2, S.34). Dieser Wärmeübergang ist für ein flüssiges Medium um Größenordnungen besser als für ein gasförmiges Medium.

Aufgrund der insgesamt geringen Polymerisationsrate kann eine Temperaturerhöhung im Partikel ausgeschlossen werden. Entsprechende Simulationen der zeitlichen Änderung der Partikeltemperatur mit der Polymerisationszeit bestätigen dies (siehe Kap.4.6.2, S.1739).

Der Grund für das Aufbrechen der Partikel könnte am geringen Dampfdruck des verwendeten Pentans liegen. Während der Aufheizphase wird bereits Polymer gebildet, wobei ab einer bestimmten Temperatur das Pentan im Inneren verdampft und dabei die zuvor beschriebenen Strukturen erzeugen kann.

Da die Polymerisationsrate der Gasphasenpolymerisation geringer ist, wird bis zum Austritt des Pentans die Polymerschicht noch nicht so dick sein, so dass die Partikel den Druck leichter ausgleichen könnten ohne aufzubrechen.

Betrachtet man die Bruchstellen genauer, wie zum Beispiel in Abb. 4-5 gezeigt, dann ist zu sehen, dass der Spalt bis zur Mitte des Partikels reicht.

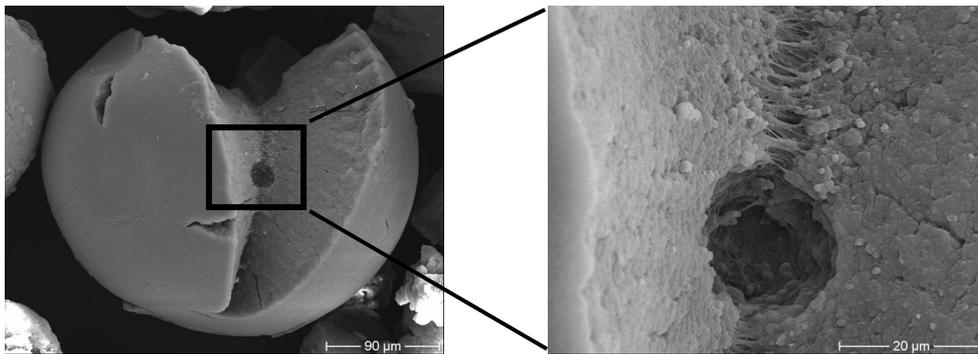


Abb. 4-5: REM Aufnahme eines Polymerpartikels polymerisiert 5 h mit Kat.1 in Gasphase bei 55 °C

Hier könnte man vermuten, dass das Partikel aus der Mitte heraus gespalten wurde. Ein in Abb. 4-5 sichtbarer Hohlraum in der Mitte des Partikels wurde auch in einigen anderen Partikeln entdeckt. Die Ursache für die Hohlraumbildung könnte, wie zuvor schon erwähnt, in einer lokalen Verdampfung einer Komponente z.B. Pentan liegen. In der Vergrößerung in Abb. 4-5 sind am Hohlraum Polymerfäden zu erkennen, die durch Expansion der Polymermatrix entstanden sein könnten.

Um Informationen über die innere Struktur der Partikel zu erhalten, wurden unter dem Elektronenmikroskop geschnittene Polymerpartikel untersucht, dargestellt in Abb. 4-6.

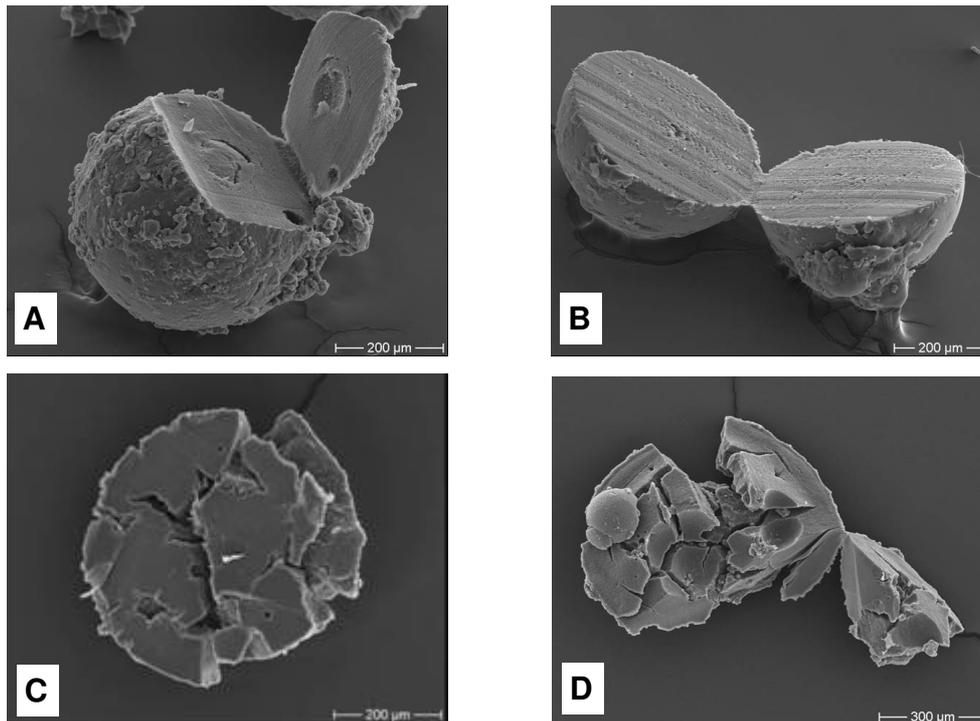


Abb. 4-6: REM Aufnahmen von aufgeschnittenen Polypropylenpartikeln (450 μm Fraktion) polymerisiert mit Kat.1: **A** und **B** (Gasphase, 55 °C, 5 h); **C** und **D** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Das mittels Gasphasenpolymerisation erhaltene Polymer ist zu einem großen Teil innen kompakt, kann aber auch kleine Hohlräume oder Risse enthalten. Im Gegensatz dazu ist das Polymer, welches in Flüssigphase polymerisiert wurde, fragmentiert.

Neben der Elektronenmikroskopie wurde die Morphologie des Polymers zusätzlich mit Hilfe der Computertomographie (CT) untersucht. Eine derartige Analyse wurde jedoch nur mit Kat. 1 durchgeführt.

In Abb. 4-7 ist ein horizontaler „Schnitt“ durch verschiedene Polymerproben dargestellt. Anhand der Querschnittsflächen der Polymerpartikeln ist der Grad des Aufbrechens erkennbar. Eine durchgehend rund geformte Querschnittsfläche lässt auf ein kompaktes Partikel schließen. Die CT-Aufnahmen bestätigen die REM-Befunde, wonach die Partikel, die mit Kat.1 in Gasphase polymerisiert wurden, kompakter sind, als das Flüssigphasenprodukt.

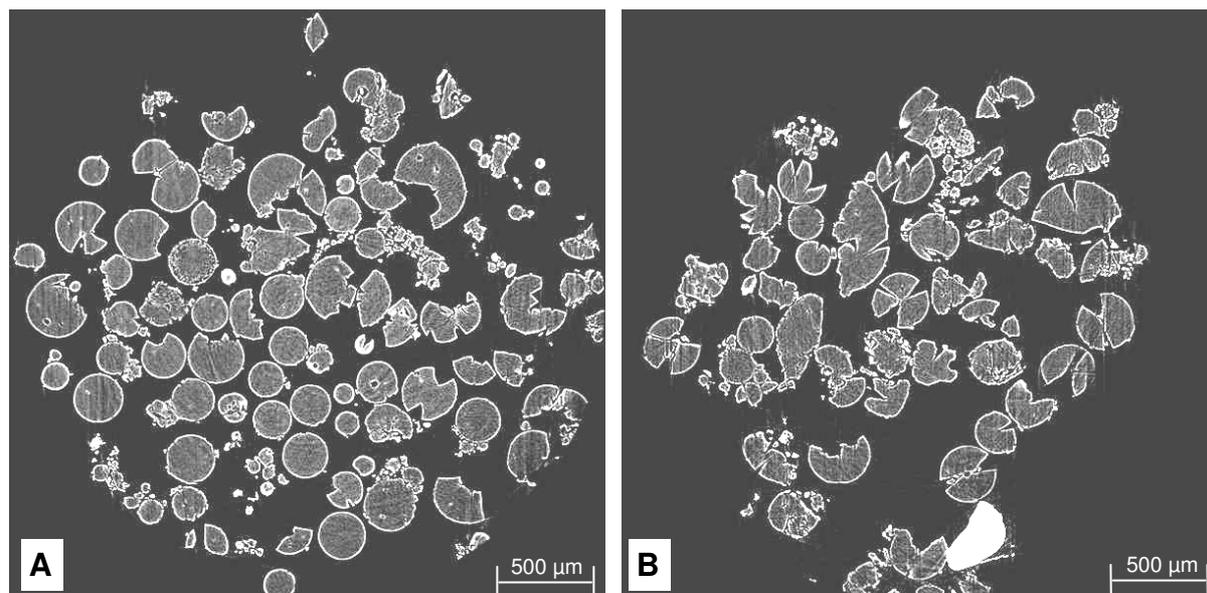


Abb. 4-7: CT Schnitt-Aufnahme von Polymerpartikeln (250 µm Fraktion) polymerisiert mit Kat.1 **A** (Gasphase, 55 °C, 5 h) und **B** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Die Computertomographie lässt zudem einen besseren Vergleich unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen zu. In Abb. 4-8 sind jeweils zwei größere unterschiedlich polymerisierte Partikelfraktionen dargestellt.

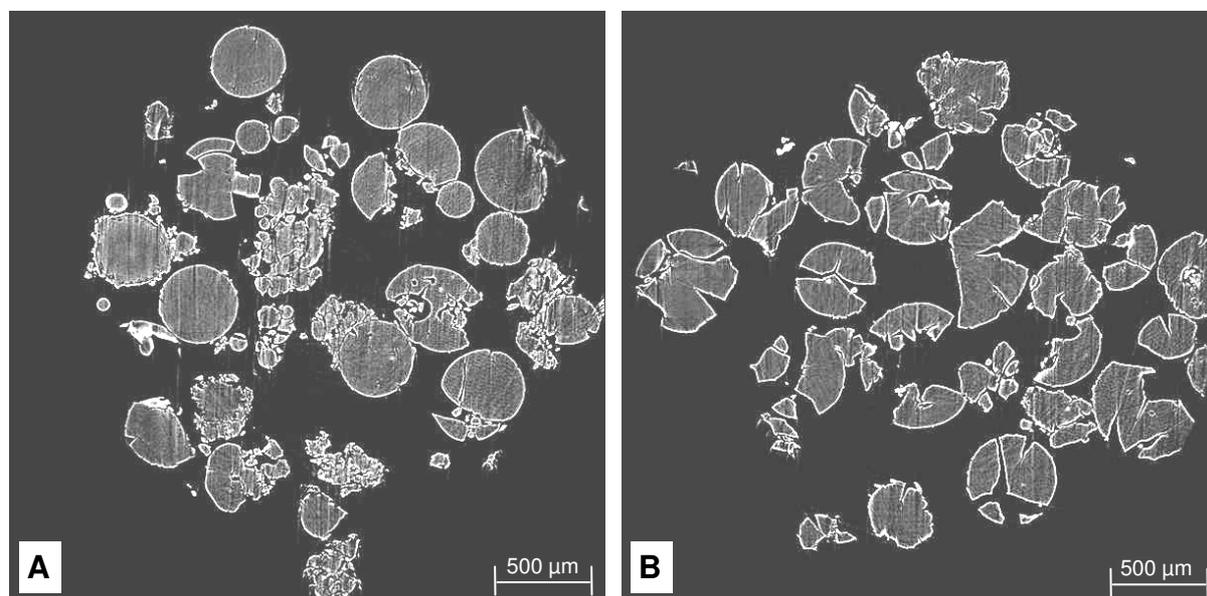


Abb. 4-8: CT Schnitt-Aufnahme von Polymerpartikeln (450 µm Fraktion) polymerisiert mit Kat.1 **A** (Gasphase, 55 °C, 5 h) und **B** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Der Unterschied zwischen dem Polymer aus der Gasphase und dem Polymer aus der Flüssigphase ist deutlich erkennbar.

Im Flüssigphasen Produkt gibt es gar keine kompakten Partikeln mehr. Vergleicht man die beiden Größenfraktionen jeweils miteinander, so ist eine Abnahme der Anzahl kompakter Partikel mit zunehmender Größe erkennbar. Die Abb. 4-9 zeigt für je ein Partikel der 250 μm Polymerfraktion, polymerisiert in Gas- und Flüssigphase, eine Schnittebene sowie die zum Partikel gehörende Oberfläche (Isosurface).

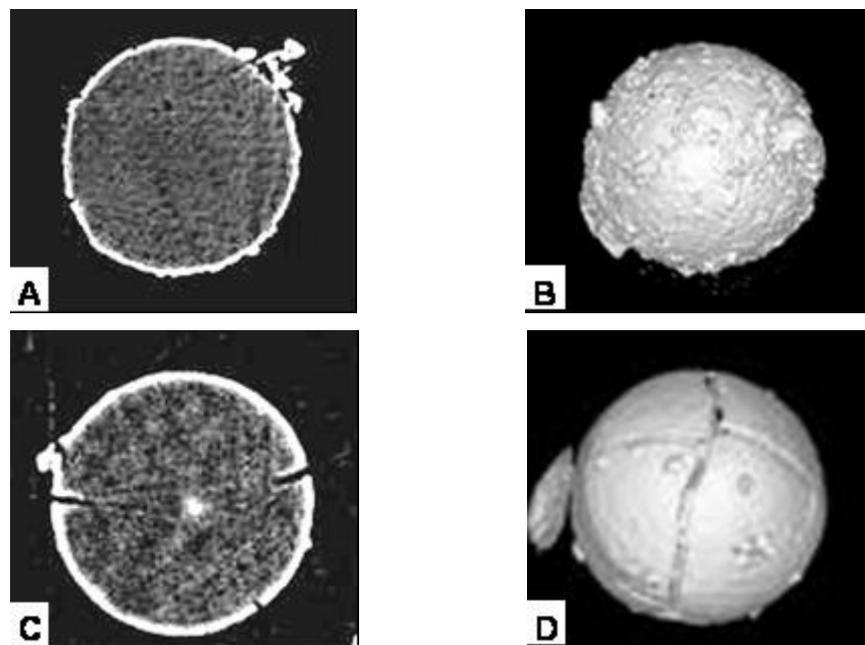


Abb. 4-9: CT-Aufnahme je eines Polymer Partikels (250 μm Fraktion) polymerisiert in Gasphase (**A** =PP146_k066 und **B** =Isosurface) und in Flüssigphase (**C** =PP150_k123 und **D** Isosurface)

Der schon zuvor beschriebene Beginn des Aufbrechens kleiner Partikel, kann mit den CT-Aufnahmen besser erfasst werden. So zeigen einige Schnittbilder, dass die Partikel zuerst im Randbereich aufbrechen. Durch das Partikelwachstum werden die Risse wahrscheinlich immer tiefer und die Partikel fragmentieren. Die Ursache dafür kann ebenfalls in der Expansion der Polymermatrix liegen. Somit wurden zwei Aufbruchmuster beobachtet, die zu der gezeigten Änderung der Morphologie führen. Während einige Partikel Risse an der Partikeloberfläche zeigen, sind andere Partikel dem Anschein nach aus dem Inneren heraus aufgespalten worden.

4.2.3 Polymorphologie mit Kat.2

Die Polymerpartikel, die mit Kat.2 in Flüssigphase polymerisiert wurden, sind ebenfalls kugelförmig besitzen jedoch eine glattere Oberfläche verglichen mit Kat.1. Zwei Partikelfractionen sind in Abb. 4-10 dargestellt.

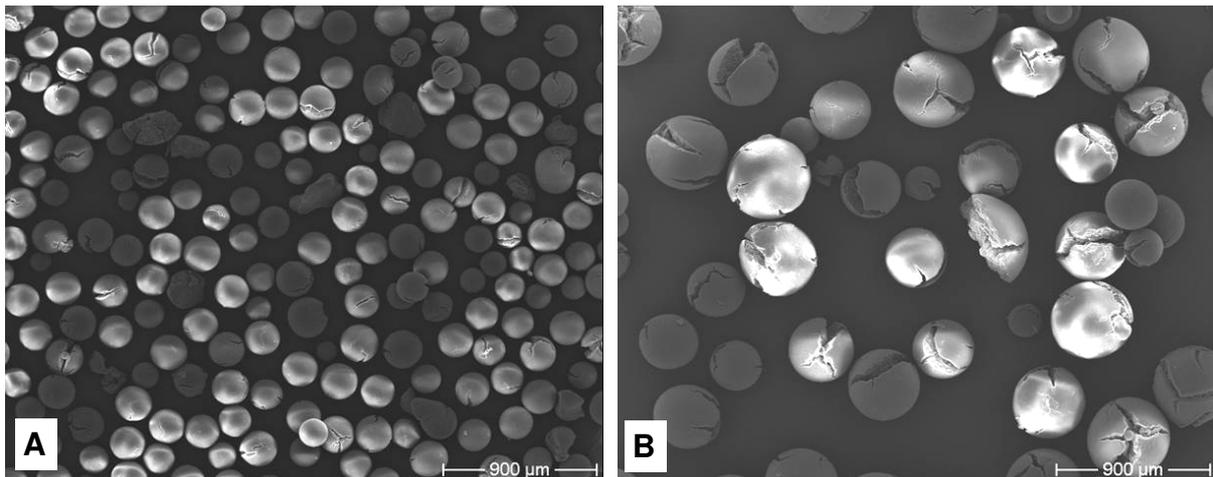


Abb. 4-10: REM Aufnahme von Polymerpartikeln polymerisiert 1 h mit Kat.2 in Flüssigphase bei 55 °C, **A** = 150 µm Fraktion und **B** = 450 µm Fraktion

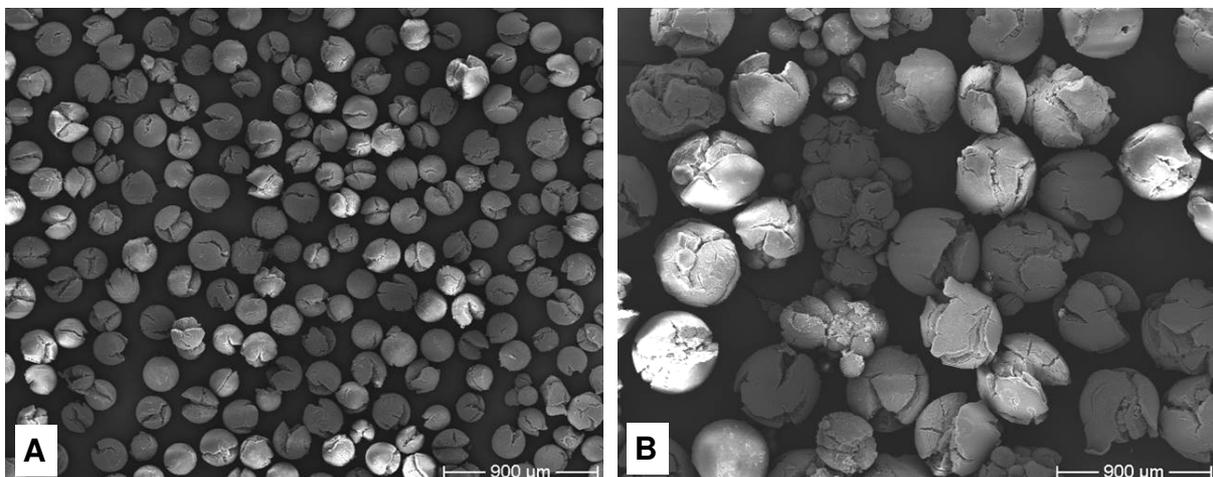


Abb. 4-11: REM Aufnahme von Polymerpartikeln polymerisiert 3 h mit Kat.2 in Gasphase (55 °C, 5 bar), **A** = 150 µm Fraktion und **B** = 450 µm Fraktion

Wie schon zuvor bei der Polymerisation mit Kat.1 in Flüssigphase gezeigt, sind auch hier die Partikel mit zunehmender Partikelgröße stärker aufgebrochen. Die Aufbruchmuster sind ähnlich wie beim Polymer, das mit Kat.1 hergestellt wurde. Im Unterschied zu Kat.1 scheinen einige Partikel von einer Art Schale umgeben zu sein (Abb. 4-12).

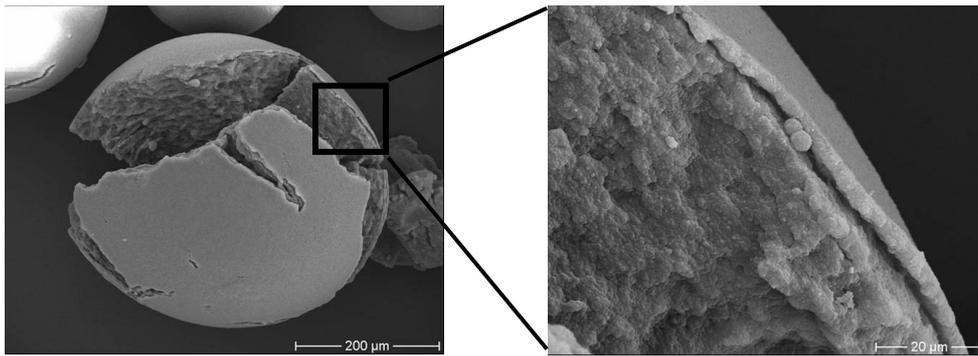


Abb. 4-12: REM Aufnahme eines Polypropylenpartikels in Flüssigphase bei 55 °C (PP154)

Diese Schale ist gekennzeichnet durch eine besonders dichte Polymerschicht. ABBOUD^[59] vermutete, dass an der Ausbildung der Schale das TEA involviert sein könnte, welches in der Reaktionslösung vorhanden ist. So ergaben EDX-Aufnahmen (Energy-Dispersive X-Ray) von in Gasphase polymerisierten Partikeln, für die Schale eine höhere Konzentration an Aluminium im Vergleich zu „Schalenfreien“ Stellen. Warum dieses Phänomen nicht bei der Polymerisation von Kat.1 auftritt, wo ebenfalls Aluminium in Form von TEA zugegen ist, kann nicht plausibel erklärt werden. Eventuell muss das TEA gar nicht der Grund dafür sein, denn bei der Polymerisation in Flüssigphase wird das TEA durch das flüssige Propylen stark verdünnt, wodurch der Effekt weniger oder gar nicht auftreten sollte.

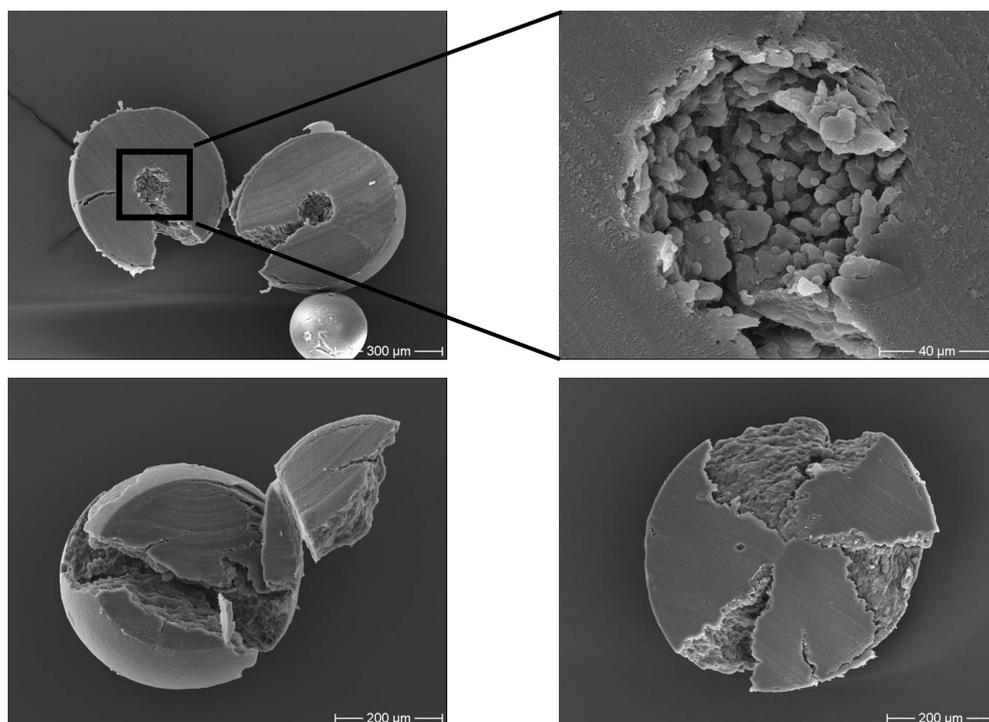


Abb. 4-13: REM Aufnahmen von aufgeschnittenen Polypropylen Partikeln polymerisiert 1 h in Flüssigphase bei 55 °C (PP161)

Durch Schnittaufnahmen von Polymerpartikeln, dargestellt in Abb. 4-13, ist eine raue innere Oberfläche erkennbar. Ebenso haben einige Partikel, wie zuvor bei Kat.1 beschrieben, Hohlräume in der Polymermatrix. Ausgehend von diesen Hohlräumen ziehen sich Risse durch das Polymer, die wie oben erwähnt, durch Expansion entstanden sein könnten.

Im Großen und Ganzen ähneln sich die Morphologien der in-situ geträgerten Katalysatoren, deren Syntheseweg derselbe ist.

4.2.4 Polymorphologie mit Kat.3

Polymerpartikel, die mit dem SiO₂ geträgerten Kat.2 polymerisiert wurden, besitzen keine ausgeprägte kugelförmige Gestalt. Als Beispiel werden in Abb. 4-14 zwei Partikelfractionen des Flüssigphasenprodukts dargestellt. Im Unterschied zu den zuvor untersuchten Katalysatoren Kat.1 und Kat.2, zeigen diese Polymerpartikel kaum Anzeichen des Aufbrechens. Darüberhinaus unterscheidet sich die Partikelform des Flüssigphasenprodukts nicht von den Partikeln des Gasphasenprodukts. Zum Vergleich sind in Abb. 4-15 Polymerpartikel dargestellt, die in Gasphase polymerisiert wurden.

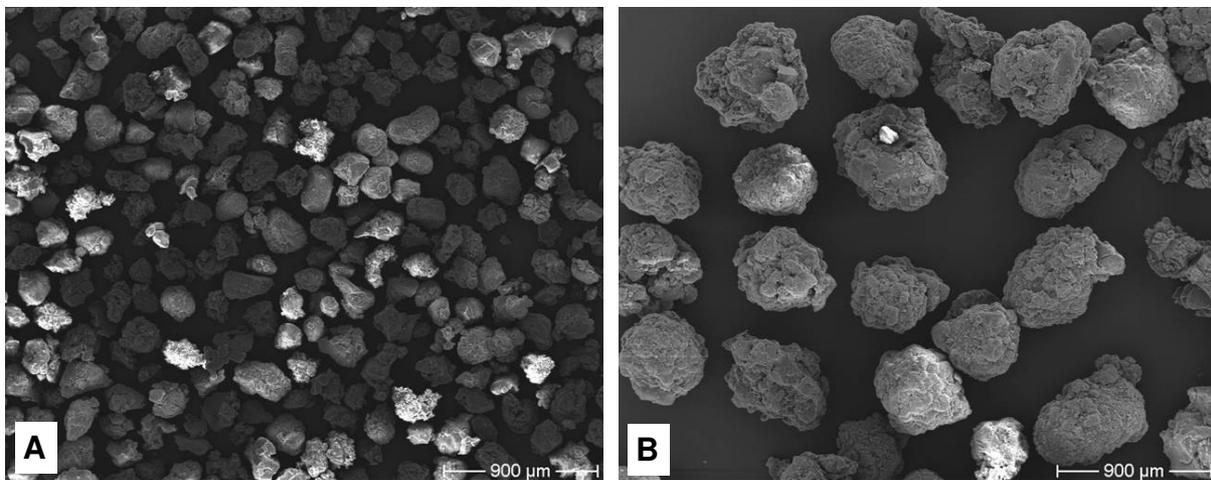


Abb. 4-14: REM Aufnahme von Polymerpartikeln polymerisiert 1 h mit Kat.3 in Flüssigphase bei 55 °C
A = 150 µm Fraktion und B = 450 µm Fraktion

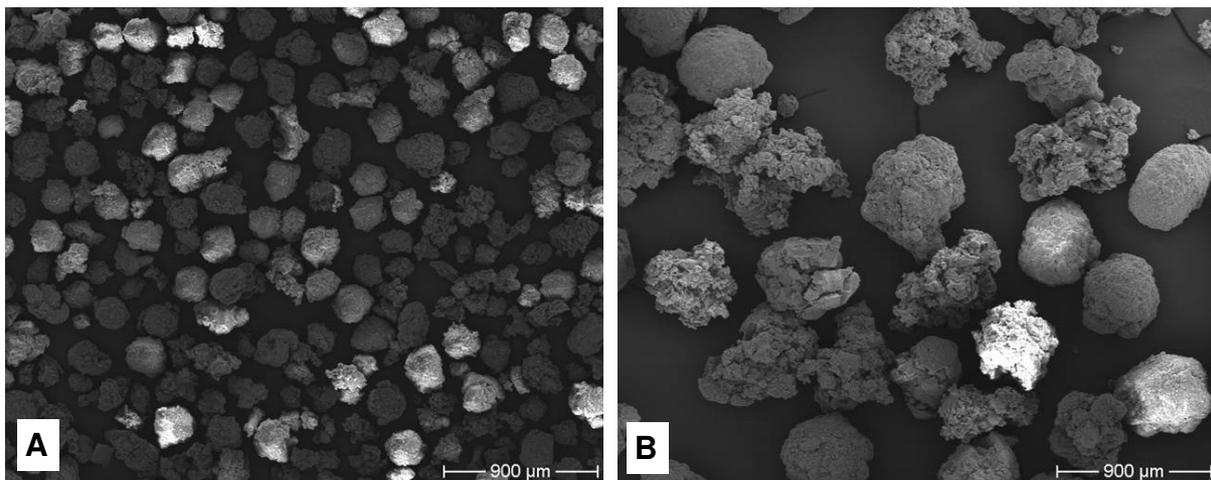


Abb. 4-15: REM Aufnahme von Polymerpartikeln polymerisiert 3 h mit Kat.3 in Gasphase (55 °C, 10 bar),
A = 150 µm Fraktion und B = 450 µm Fraktion

Da der Katalysator auf SiO₂ geträgert ist, besitzt dieser durch das Trägermaterial bereits eine gewisse Porosität, die sich dann in der Regel auf das Polymer überträgt. Um den Einfluss der Porosität auf die Morphologie festzustellen zu können, wurde ebenfalls die innere Struktur der Polymerpartikel untersucht, dargestellt in Abb. 4-16.

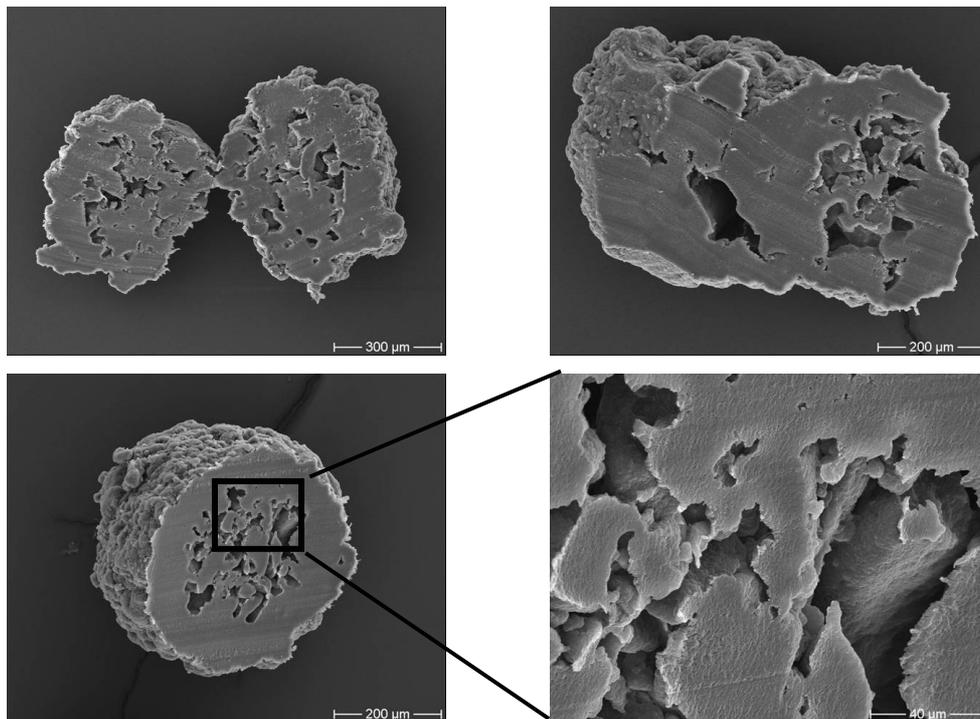


Abb. 4-16: REM Aufnahmen von aufgeschnittenen Polypropylen Partikeln polymerisiert 1 h mit Kat. 3 in Flüssigphase bei 55 °C

Die aufgeschnittenen Polymerpartikel weisen eine ausgeprägte Porenstruktur auf. Die Poren könne auf Grund ihrer Größe (20 bis 100 µm) als Makroporen bezeichnet werden. Die inneren Oberflächen der Poren sind wie beim mit Kat.1 hergestellten Polymer sehr glatt. Die mittels BET gefundene Porosität ist jedoch auch hier ziemlich klein. Wie bei den unporösen in-situ geträgerten Katalysatoren liegen die ermittelten Oberflächen um 5 m²/g. Entweder sind die inneren Poren kaum zugänglich oder die innere Oberfläche des Polymers ist gerade genau so groß wie die äußere Oberfläche der fragmentierten Polymerpartikel im Falle der Polymerisation mit Kat.1 und Kat. 2. Ob die Poren zugänglich sind oder nicht könnte ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten des Monomers in unterschiedlich hergestellten Polymeren liefern. Die aus Sorptionsexperimenten ermittelten Diffusionskoeffizienten werden im Kapitel 4.6.1 ausgewertet.

4.2.5 Polymorphologie mit Kat.4

Die Morphologie der mit Kat.4 hergestellten Polymerpartikel in Gas- und Flüssigphase wird an einem Beispiel in Abb. 4-17 dargestellt. Die Partikel sind ebenso kugelförmig wie die Partikel der in-situ geträgerten Katalysatoren Kat.1 und Kat.2. Die Oberfläche ist strukturiert und wirkt porös. Im Vergleich zu den in-situ geträgerten Kat.1 und Kat.2 zeigen die Partikel eine geringere Neigung zum Aufbrechen. Die Morphologien zwischen Flüssigphasen- und Gasphasenpolymer unterscheiden sich wie bei Kat.3 kaum voneinander.

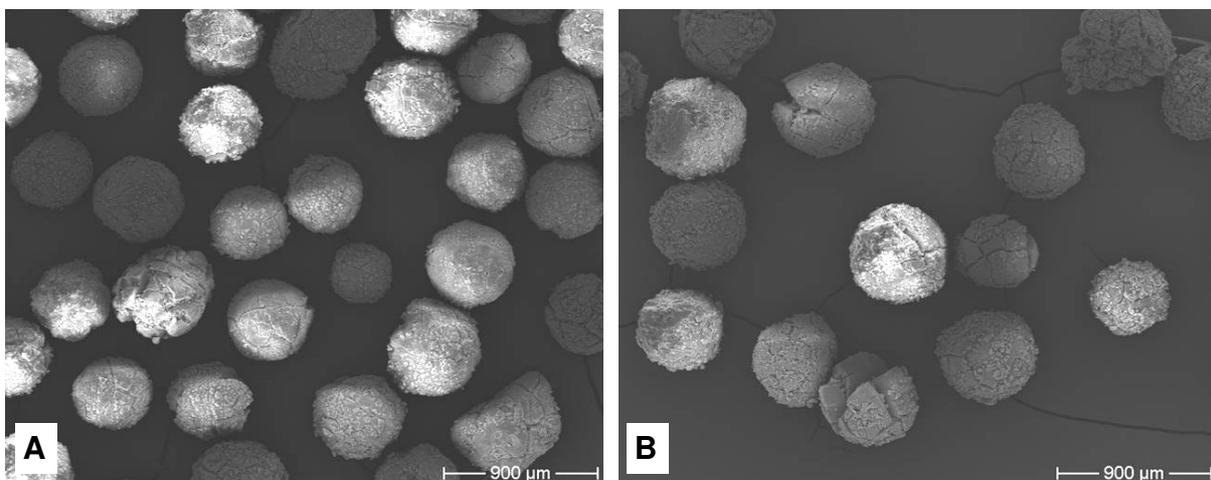


Abb. 4-17: REM Aufnahme von Polymerpartikeln (450 µm Fraktion) polymerisiert mit Kat.4 **A** (Gasphase, 55 °C, 5 bar, 3 h) und **B** (Flüssigphase, 55 °C, 1 h)

Eine Analyse der Schnittbilder der Polymerpartikel (Abb. 4-18) zeigt, dass viele Partikel im Inneren Löcher besitzen und kleinere Poren haben. Als mögliche Erklärung für das Entstehen der Löcher kommt die bereits im Kap. 4.2.2 (S.74) beschriebene Verdampfung von Lösungsmittel im Partikel in Frage.

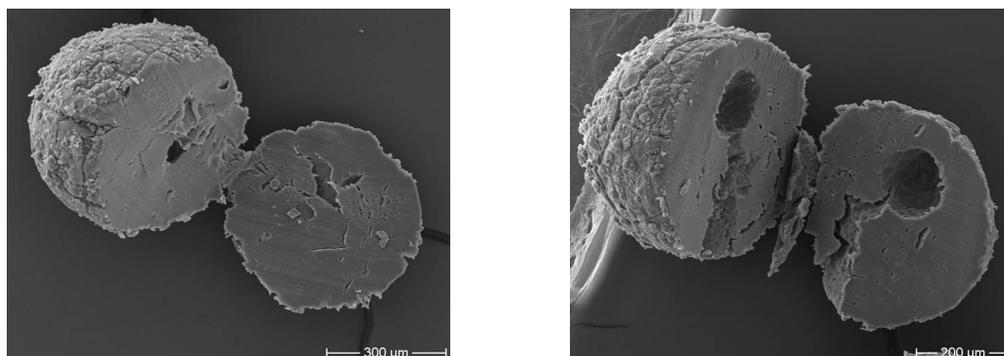


Abb. 4-18: REM Aufnahmen von aufgeschnittenen PP-Partikeln polymerisiert 3 h mit Kat. 4 in Gasphase bei 55 °C, 5 bar

4.2.6 Schüttdichte des Polymerpulvers

Die Schüttdichte des Polymerpulvers wurde, wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, gravimetrisch bestimmt. Den Einfluss von Katalysator, Polymerisationstemperatur und Polymerisationsverfahren auf die Schüttdichte des Polymers zeigt Tab. 4-5.

Tab. 4-5: Schüttdichte des Polymerpulvers in Abhängigkeit von Katalysator, Polymerisationstemperatur und Polymerisationsverfahren

Kat.	T _{polym.} (°C)	ρ _{Schütt.25°C} (g/l)	
		Gasphase	Flüssigphase
Kat.1	25	421	430
"	35	413	-
"	55	441	424
Kat.2	25	463	435
"	55	449	462
Kat.3	25	377	379
"	35	362	-
"	55	367	406
Kat.4	25	461	434
"	35	425	-
"	55	425	438

Die ermittelten Schüttdichten liegen im Bereich zwischen 362 und 463 g/l. Als Vergleich dazu beträgt die theoretisch maximale Schüttdichte kugelförmiger Partikel gleicher Größe mit einer Kristallinität von 60 % 550 g/l^[99]. Dieser Wert wird jedoch eher selten erreicht.

Für den SiO₂-geträgerten Kat.3 wurden generell die niedrigsten Schüttdichten ermittelt. So kommen niedrige Schüttdichten beispielsweise bei irregulär geformten Partikeln vor^[99]. Wie im Kapitel 4.2.4 gezeigt werden konnte, sind die Polymerpartikel, die mit Kat.3 polymerisiert wurden, als einzige nicht sphärisch geformt und besitzen daher niedrige Schüttdichten. Bekannt ist auch, dass die Polymerisationstemperatur die Partikelmorphologie stark beeinflussen kann. Dabei folgt die Morphologie allgemein dem Trend von dichten, wenig porösen Partikeln über offene bis hin zu irregulär geformten Partikeln.

PATER et al.^[99] ermittelte für Polypropylen, hergestellt in flüssiger Phase mit nicht isothermer Vorpolymerisation (Pre-Polymerisation), einen Abfall der Schüttdichte von 449 g/l bei 30 °C auf 370 g/l bei 70 °C.

Allerdings trat dieser Abfall jedoch erst ab einer Polymerisationstemperatur von 60 °C auf. Wurde die Polymerisation ohne Vorpolymerisation durchgeführt, hatte die Polymerisationstemperatur einen großen Einfluss auf die Morphologie der Partikel und damit auf die Schüttdichte. Die bei PATER et al.^[99] beschriebene nicht isotherme Pre-Polymerisation entspricht der Polymerisation in der vorliegenden Arbeit, da der aktivierte Katalysator bei 25 °C vorgelegt wurde und während der Aufheizphase polymerisieren konnte (vgl. Kap. 3.1.4).

Bei den vorliegenden Untersuchungen zeigt die Polymerisationstemperatur im untersuchten Bereich kaum einen Einfluss auf die Schüttdichte. Gewisse Abweichungen in den Schüttdichten sind zwar vorhanden, ergeben aber keinen eindeutigen Trend in eine Richtung. Ein Grund für den geringen Temperatureinfluss könnten die allgemein moderaten Polymerisationsaktivitäten sein, die das Wachstum der Partikel unter Kontrolle halten.

Weitere wichtige Einflüsse auf die Schüttdichte sind zum einen die Prägung der Partikelmorphologie in der Anfangsphase der Polymerisation und zum anderen die Morphologie der Katalysatorpartikel selbst. Da die Reaktionsbedingungen in der Anfangsphase für jeden Versuch nahezu gleich sind, ähneln sich die Partikelmorphologien in soweit, dass kaum Änderungen in der Schüttdichte zu finden sind. Allerdings wurde im vorherigen Kapitel für einige Katalysatoren gezeigt, dass trotzdem nicht alle Partikel eine gleichmäßige und wohlgeformte Struktur besitzen. So wurden teilweise offene Partikelstrukturen besonders bei der Flüssigphasenpolymerisation mit Kat.1 und Kat.2 gefunden. Das Aufbrechen der Partikel führt jedoch zu keinen signifikanten Änderungen in der Schüttdichte.

Die Verwendung von Wasserstoff bei der Flüssigphasenpolymerisation hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Schüttdichte, wie Tab. 4-6 entnommen werden kann.

Tab. 4-6: Einfluss des Wasserstoffs auf die Schüttdichte des Polymers

Kat.	T _{polym.} (°C)	H ₂ (mol/mol)	ρ _{Bulk,25 °C} (g/l)
Kat.2	55	-	462
"	55	0,035	459
"	55	0,035	436
"	55	0,012	440
Kat.4	55	-	438
"	55	0,035	418
"	55	0,035	423

So zeigte auch PATER et al. ^[99], dass der Wasserstoff bis zu einer Polymerisationstemperatur von 50 °C keinen Einfluss auf die Schüttdichte hat. Erst bei einer Temperatur von 70 °C führte der Wasserstoff zu einer deutlichen Abnahme der Schüttdichte. Als Grund dafür käme die zuvor erwähnte Bildung irregulärer Polymerpartikel durch die hohe Polymerisationstemperatur in Frage. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit aufgrund der geringen Reaktorkapazität nicht untersucht werden.

4.2.7 Bestimmung der Kristallinität und Isotaktizität

Die Kristallinität der Polymerproben wurde mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC-6 Perkin Elmer) bestimmt (siehe Kap. 3.3.1). In Abb. 4-19 ist eine DSC-Messung mit einer Polypropylenprobe, gemessen als Pulver, dargestellt.

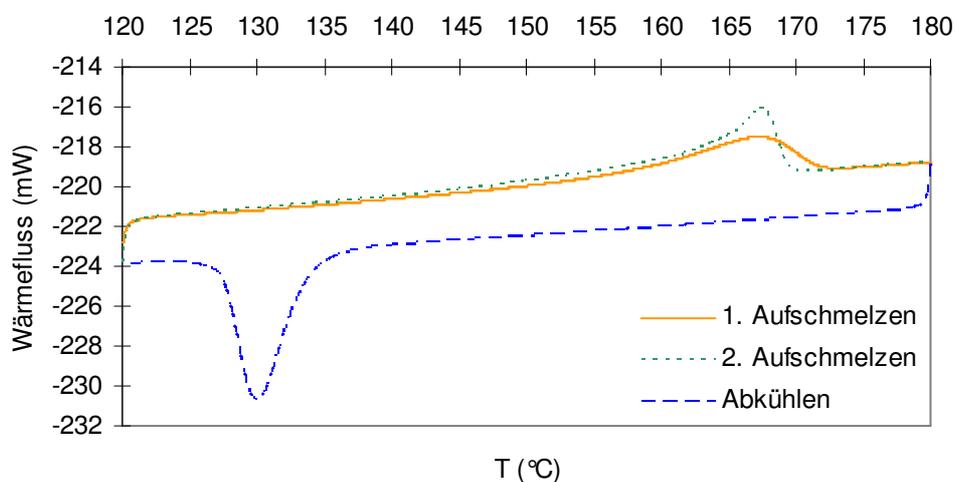


Abb. 4-19: DSC Messung einer Polymerprobe (Pulver) hergestellt mit Kat.1 in Gasphase bei 55 °C

Dabei wird sichtbar, dass beim ersten Aufschmelzen der Probe der Schmelzpeak flächenmäßig kleiner ist, als beim zweiten Aufschmelzen. Der Grund dafür ist, dass durch das langsame Abkühlen der Polymerschmelze (2 °C/min) mehr Zeit für den Kristallisationsvorgang bleibt. Die so erzeugte höhere Kristallinität erfordert dann beim zweiten Aufschmelzen einen erhöhten Wärmebedarf und führt damit zu einem größeren Schmelzpeak.

Für die Bestimmung der Kristallinität wurde die aus der DSC-Messung ermittelte Schmelzenthalpie mit der Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Polymer nach BRANDRUP und IMMERGUT^[97] von 209 J/g ins Verhältnis gesetzt.

Ausgewertet wurde in der vorliegenden Arbeit jeweils nur die erste Aufheizkurve, da die daraus ermittelte Kristallinität eher dem Polymer, wie es aus dem Reaktor entnommen wurde, entspricht. Für das pulverförmige Polymer wurden Kristallinitäten zwischen 29 und 33 % und für die Polymermembran Kristallinitäten zwischen 38 und 40 % ermittelt. Die Membran hat bedingt durch die Herstellung eine höhere Kristallinität, da das verwendete Polymer bereits aufgeschmolzen wurde. Aus den DSC-Messungen wurde zudem eine Schmelztemperatur für das Polymer von 166-168 °C ermittelt.

4.3 Bestimmung der Monomerlöslichkeit im Polymer

Zur Bestimmung der Monomerlöslichkeit im Polymer wurden die gravimetrisch ermittelten Sorptionskurven ausgewertet. Aus dem stationären Bereich der Sorptionskurve erhält man die Gleichgewichtskonzentration des Monomers im Polymer. Sorptionsmessungen wurden sowohl mit dem Polymerpulver als auch mit daraus hergestellten Polymermembranen durchgeführt, beschrieben in Kap. 3.1.6. Die Abb. 4-20 bzw. Abb. 4-21 zeigen stellvertretend für eine Vielzahl von Messungen Sorptionskurven vom Polymerpulver bzw. von einer Polymermembran bei unterschiedlichen Monomerdrücken.

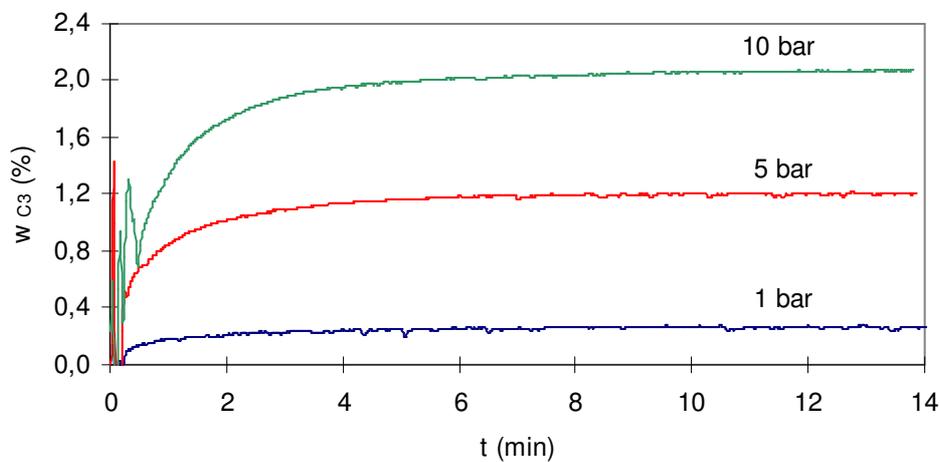


Abb. 4-20: Gemessene Sorptionskurven vom Polymerpulver bei 70 °C und unterschiedlichen Propylendrücken (Polymer hergestellt mit Kat.1 in Flüssigphase bei 55 °C (PP127))

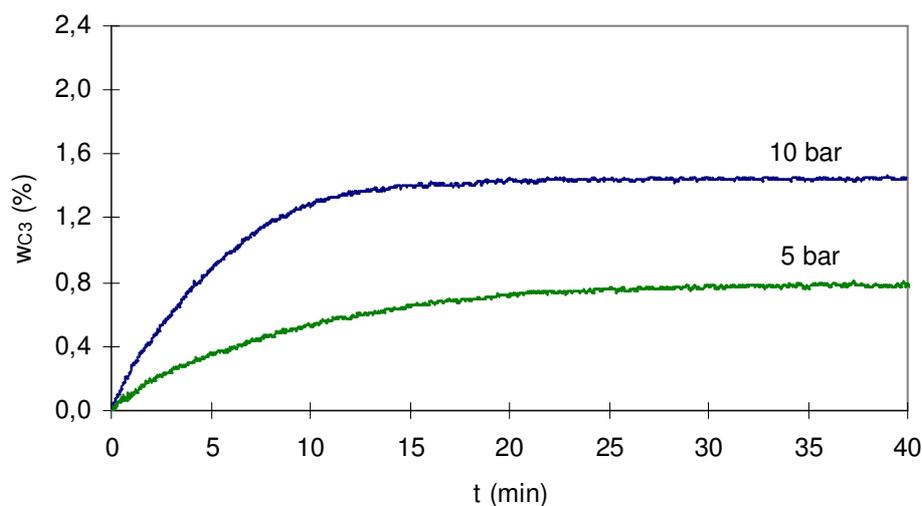


Abb. 4-21: Gemessene Sorptionskurven von einer Polymermembran (Dicke =400 μm) bei 70 °C und unterschiedlichen Propylendrücken (Membran hergestellt aus der gleichen Probe wie in Abb. 4-20)

Die aus mehreren Messungen mit unterschiedlichen Polymerproben erhaltenen Gewichtsanteile an Propylen bezogen auf den amorphen Polymeranteil sind in Tab. 4-7 zusammengefasst.

Tab. 4-7: Vergleich des Gewichtsanteils an Propylen bezogen auf das amorphe PP-Pulver bzw. den amorphen Anteil der PP-Membran bei unterschiedlichen Propylendrücken

p_{C_3} (bar)	$w_{\text{propylene}}$ (%) in amorph. PP	
	Pulver	Membran
1	0,4 - 0,5	-
5	1,6 - 1,8	1,2 - 1,3
10	3,0 - 3,1	2,5 - 2,6

Beim genaueren Betrachten der Werte fällt auf, dass in der Membran vergleichsweise etwas weniger Monomer, bezogen auf den amorphen Polymeranteil, gelöst ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Verteilung und Zugänglichkeit der amorphen Regionen in der Polymermembran eine andere ist als im Polymerpulver. Für den Fall, dass eine amorphe Region von kristallinem Polymer umschlossen ist, kann darin kein Monomer gelöst werden, da dieses das kristalline Material nicht durchdringen kann.

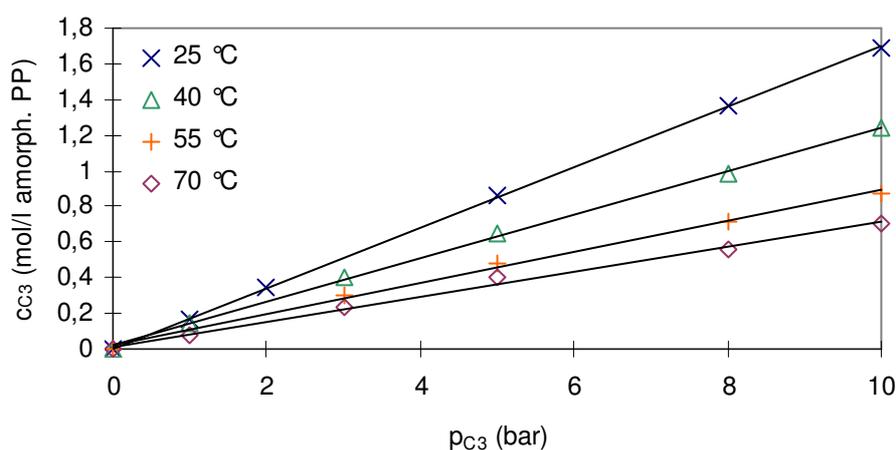


Abb. 4-22: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von Propylen bezogen auf den amorphen Teil des Polymers

Die Abhängigkeit der Monomerlöslichkeit von Druck und Temperatur stellt die Abb. 4-22 dar. Im untersuchten Temperaturbereich von 25 bis 70 °C nimmt die Löslichkeit linear mit zunehmendem Monomerdruck zu.

Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von HUTCHINSON and RAY^[85]. Durch eine Linearisierung wurden die jeweiligen *Henry*-Konstanten ermittelt, die gemäß Gleichung (2.118) dem Anstieg der Geraden entsprechen.

$$c_p^{eq} = H^* p \quad (2.118)$$

Darüber hinaus wurden die so ermittelten *Henry*-Konstanten mit den entsprechenden Werten aus einer empirischen Beziehung von STERN et al.^[101] gemäß Gl. (4.2) verglichen.

$$\log(H^*) = -2.38 + 1.08(T_{krit} / T)^2 \quad (4.2)$$

T_{krit} ist die kritische Temperatur des Penetranten (T_{krit} für Propylen = 365 K^[102])

Eine Übersicht aller berechneten *Henry*-Konstanten sowie die Abweichung von den theoretisch berechneten Werten enthält Tab. 4-8.

Tab. 4-8: Vergleich der experimentell bestimmten *Henry* Konstanten H^* mit der Korrelation nach STERN et al.

T_{Sorption} (°C)	H^* diese Arbeit (mol/l·bar ⁻¹)	H^* Stern et. al (mol/l·bar ⁻¹)	Differenz (%)
25	0,17	0,17	1
40	0,11	0,12	8
55	0,08	0,09	11
70	0,06	0,07	14

Die experimentell bestimmten *Henry*-Konstanten stimmen bei niedrigen Temperaturen sehr gut mit der empirischen Korrelation überein. Größere Abweichungen treten jedoch bei Sorptionstemperaturen ab 55 °C auf. Aus der Temperaturabhängigkeit der *Henry*-Konstanten H^* gemäß Gleichung (2.119) lässt sich durch Linearisierung die Sorptionsenthalpie ermitteln.

$$H^* = H_0^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.119)$$

$$\ln H^* = \ln H_0^* - \frac{\Delta H_S}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Die lineare Regression nach Gl. (4.3), dargestellt in Abb. 4-23, liefert für die Sorptionsenthalpie ΔH_S einen Wert von -17083 ± 500 J/mol und für den präexponentiellen Faktor H_0^* einen Wert von $1,715E-4$ mol/l·bar⁻¹. Mit diesem Ansatz lässt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die Konzentration an Propylen im Polymer berechnen.

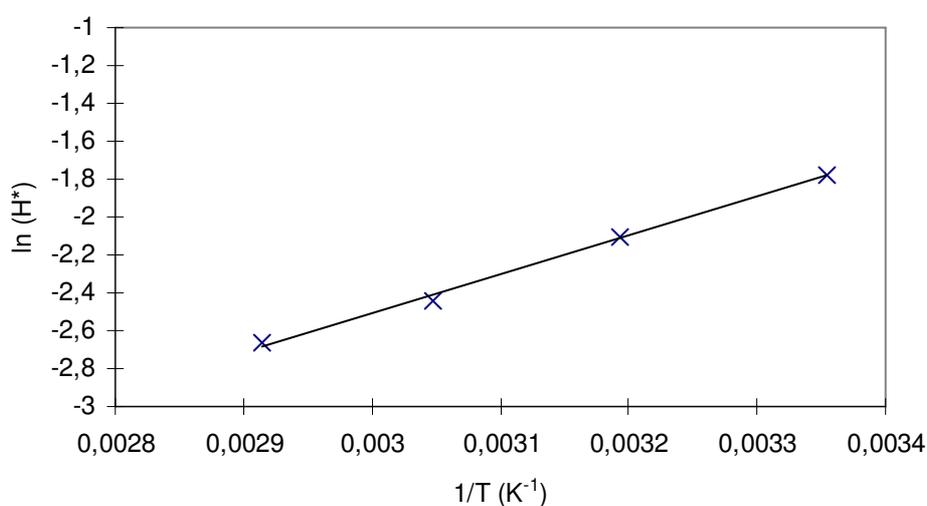


Abb. 4-23: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Sorptionsenthalpie und des präexponentiellen Faktors gemäß Gl. (4.3)

4.4 Die Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation

Wie im Kapitel 2.1.5 erwähnt, gestaltet sich die Bestimmung der Kinetik der Batch-Polymerisation in Flüssigphase experimentell recht aufwendig. Für die von SAMSON^[48] verwendete kalorimetrische Methode war der Reaktor nicht ausgelegt. Ein Gaschromatograph zur Messung der Zusammensetzung der Phasen im Reaktor war ebenfalls nicht vorhanden. Grundlage eines neuen Ansatzes zur Auswertung der Kinetik bildete ein experimenteller Befund, wie er in Abb. 4-24 dargestellt wird. Während des Polymerisationsverlaufs nahm der Druck im Reaktor ab.

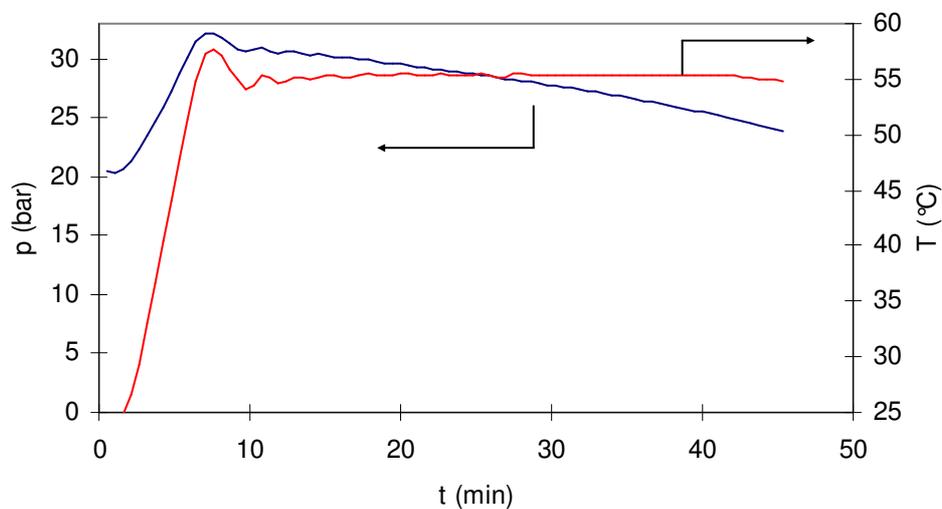


Abb. 4-24: Zeitlicher Temperatur- und Druckverlauf bei der Polymerisation mit Kat.2 bei 55 °C

Die Beobachtung einer Druckabnahme bei der Durchführung von Flüssigphasenpolymerisationen führte (nach Anregung von BARTKE) zur Überlegung, daraus auf die Kinetik der Polymerisation schließen zu können. Eine Überlegung beruhte auf der Tatsache, dass bei Vorhandensein von Stickstoff im Reaktor während der Polymerisation sich dessen Partialdruck erniedrigt. Diese Druckabnahme resultiert aus einer Vergrößerung des Volumens der Gasphase, da sich die flüssige Phase aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Propylen (514 g/l bei 25 °C) und PP (900 g/l) volumenmäßig verkleinert. Wäre nur das reine flüssige Monomer im Reaktor, wäre keine Druckänderung sichtbar, da der Dampfdruck der Flüssigkeit in dem Fall nur eine Funktion der Temperatur darstellt.

Da bei der durchgeführten Flüssigphasenpolymerisation eine Mischung zweier Flüssigkeiten (Monomer und Pentan als Hauptkomponente der Aktivierungslösung) vorliegt, ändert sich der Dampfdruck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Aufgrund der Polymerisation im Minireaktormaßstab (100 ml) ist das Verhältnis der Menge an Aktivierungslösung (2-3 g) zur Menge an eingesetztem Monomer (max. 30 g) so groß, dass eine Änderung der Zusammensetzung durch den Monomerverbrauch sich deutlich auf den Dampfdruck auswirkt.

In wesentlich größeren Labor- oder Technikumsanlagen, wo wenige Gramm an Aktivierungslösung auf mehrere 10 – 1000 kg Monomer eingesetzt werden, würde der beschriebene Effekt quasi nicht zum Tragen kommen, es sei denn, es erfolgt ein größerer Zusatz an Lösungsmittel.

Zur Bestimmung von Aktivitäts-Zeit-Verläufen aus dem gemessenen Druckabfall ist die Berechnung des Gas-Flüssig-Phasengleichgewichtes der Reaktionsmischung essentiell, im Weiteren als VLE abgekürzt (vapor liquid equilibrium).

Nach der folgenden Berechnung des Molvolumens der Mischung wird anschließend die systematische Vorgehensweise zur Ermittlung der Polymerisationskinetik aus dem Druckabfall beschrieben.

4.4.1 Berechnung des Molvolumens

Für die Berechnung von Phasengleichgewichten (Kap. 2.3.4) wird das Molvolumen der Mischung in jeder beteiligten Phase benötigt. Die Berechnung des Molvolumens \tilde{V}_M der Mischung Propylen/Pentan erfolgt auf Grundlage der im Kapitel 2.3.2 beschriebenen PR-Gleichung.

$$p = \frac{RT}{\tilde{V}_M - b_M} - \frac{a_M(T)}{\tilde{V}_M(\tilde{V}_M + b_M) + b(\tilde{V}_M - b_M)} \quad (2.97)$$

Die Berechnung der Parameter für die Mischung a_M und b_M erfolgt mit den Gleichungen (2.98) bis (2.103), dargestellt auf S. 43-44. Die dazu benötigten Stoffparameter von Propylen und Pentan sind in Tab. 4-9 zusammengestellt.

Tab. 4-9: Übersicht der Stoffdaten von Propylen und Pentan ^[80]

	T_{krit} (K)	p_{krit} (bar)	V_{krit} (cm ³ /mol)	ω
Propylen	364,9	46,0	181	0,144
Pentan	469,7	33,7	304	0,251

Die PR-Gleichung (2.97) wird nach dem Molvolumen aufgelöst, wobei man eine kubische Zustandsgleichung erhält, die sich numerisch lösen lässt. Das Molvolumen der Mischung wird dabei iterativ mit einem Verfahren zur Bestimmung von Nullstellen (z.B. *Newton-Verfahren*) ermittelt.

Bei den vorliegenden Systembedingungen erhält man drei Lösungen der kubischen Zustandsgleichung. Während der mittlere Wert keine physikalische Bedeutung besitzt, entspricht der kleinste Wert dem Molvolumen der flüssigen Phase und der größte Wert dem Molvolumen der Gasphase.

Zur Berechnung des Molvolumens der flüssigen Phase \tilde{V}_M^L wird die Zusammensetzung der Flüssigphase x_i in Gleichung (2.100) eingesetzt und für die Berechnung des Molvolumens der Gasphase \tilde{V}_M^G die Zusammensetzung der Gasphase y_i .

Den Einfluss der Zusammensetzung auf das Molvolumen der Flüssigphase sowie der Gasphase zeigt Abb. 4-25. Mit zunehmendem Anteil an Propylen in der Mischung nehmen die Molvolumina beider Phasen ab.

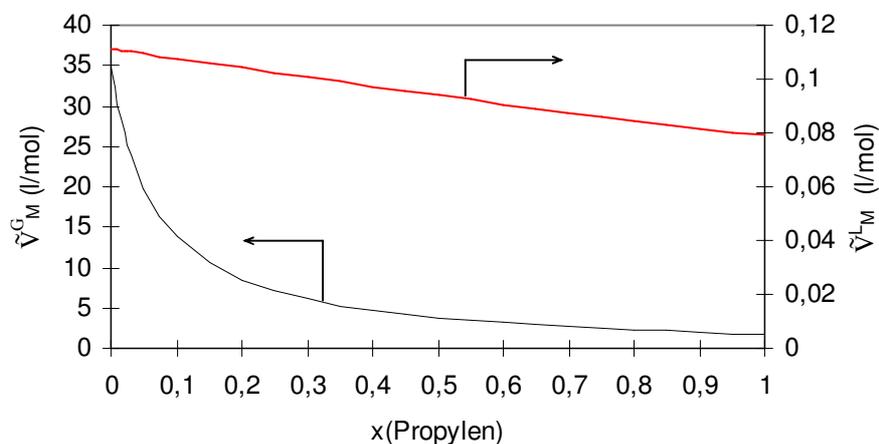


Abb. 4-25: Abhängigkeit der Molvolumina von Gas- und Flüssigphase von der Zusammensetzung der Propylen/Pentan Mischung bei 25 °C

Den Einfluss der Temperatur auf das Molvolumen der Flüssigphase enthält Abb. 4-26. Bei niedrigen Temperaturen sind die Änderungen des Molvolumens am größten.

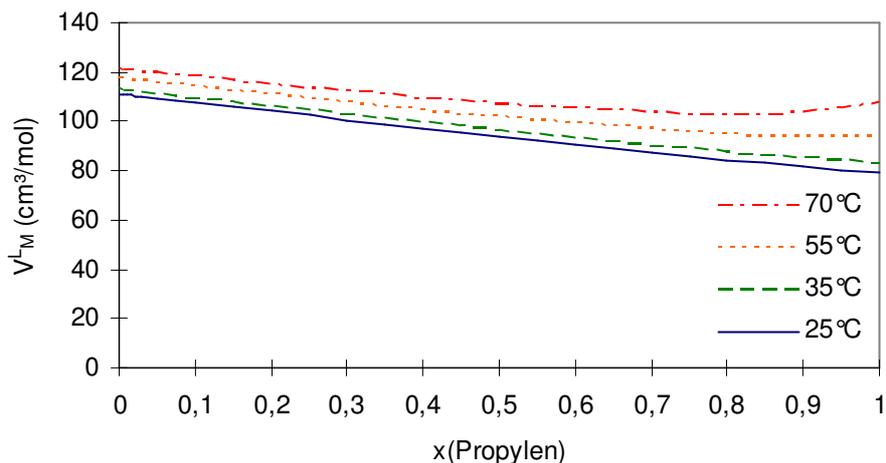


Abb. 4-26: Einfluss der Temperatur auf das Molvolumen der Flüssigphase einer Propylen/Pentan Mischung

4.4.2 Ermittlung der Polymerisationsrate aus Druckabfall-Messungen

Experimentell wurde zu jeder Polymerisation zeitgleich der Temperatur- und Druckverlauf über die gesamte Polymerisationsdauer aufgezeichnet (siehe Abb. 4-24, S. 94). Dabei wurden bei hohen Polymerisationstemperaturen größere Druckdifferenzen zwischen Maximaldruck (Druck bei stationärer Temperatur nach der Aufheizphase) und Enddruck ermittelt.

Eine Übersicht der Druckdifferenzen in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur enthält Tab. 4-10. Bei diesen Zahlenwerten handelt es sich jedoch nur um Größenordnungen, da die Zusammensetzung der Mischung in nahezu jedem Versuch unterschiedlich war und sich dementsprechend unterschiedliche Dampfdrücke einstellten. Gründe für die Variationen in der Zusammensetzungen der Reaktionsmischung waren einerseits unterschiedliche Einwaagen an Monomer sowie andererseits verschiedene Katalysatormengen und damit verbunden verschiedene Mengen an Aktivierungslösung im Reaktor.

Tab. 4-10: Gemessene Druckdifferenzen für verschiedene Polymerisationstemperaturen ausgehend vom Maximaldruck

T (°C)	Δp (gemessen) (mbar)
25	90 - 250
35	320 - 650
55	1000 - 3000
70	6000 - 7000

Aus den in Tab. 4-10 dargestellten ungefähren Druckdifferenzen ist eine Zunahme des Druckabfalls mit zunehmender Polymerisationstemperatur erkennbar. Die Ursache dafür ist, dass durch die Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und sich dementsprechend die Zusammensetzung der Reaktionsmischung stärker ändert. Eine größere Änderung in der Zusammensetzung der Mischung führt dann zu einem größeren Druckabfall.

Aus den Druckverläufen kann unter Einbeziehung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtes letztendlich die Polymerisationsrate R_p ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}^{-1}$) sowie der Umsatz ermittelt werden. Der Lösungsweg dazu wird im Folgenden skizziert.

Vorgehensweise zur Auswertung des Druckabfalls:

Die Ausgangsgleichung zur Auswertung des gemessenen Gesamtdrucks im Reaktor bildet Gl. (4.4). Darin wird aus dem zu jedem Zeitpunkt t gemessenen Gesamtdruck $p_{ges.,t}$ im Reaktor der Sättigungs-Dampfdruck der Mischung $p_{M,t}^S$ ermittelt, um daraus die Zusammensetzung der flüssigen Phase bestimmen zu können.

$$p_{M,t}^S = p_{ges.,t} - p_{N_2,t} \quad (4.4)$$

Die zunächst unbekannte Größe $p_{N_2,t}$ in dieser Gleichung ist der Partialdruck von Stickstoff zum Zeitpunkt t . Als Ausgangspunkt muss der Stickstoffpartialdruck zum Zeitpunkt $t = 0$, wie er zu Beginn der Polymerisation vorliegt, berechnet werden, da er messtechnisch nicht erfasst werden konnte. Dazu wird die Gl. (4.4) nach dem Stickstoffpartialdruck umgestellt.

$$p_{N_2,0} = p_{ges.,0} - p_{M,0}^S \quad \text{für } t = 0 \quad (4.5)$$

Die Berechnung von $p_{N_2,0}$ erfordert die Kenntnis des Dampfdrucks der Mischung zu Beginn der Polymerisation $p_{M,0}^S$. Dieser wiederum ergibt sich aus den Dampfdrücken der reinen Komponenten (Index C_3 = Propylen und C_5 = Pentan) sowie der Zusammensetzung x_i der flüssigen Phase wie folgt:

$$p_{M,0}^S = p_{C_3}^S \cdot x_{C_3,0} + p_{C_5}^S \cdot x_{C_5,0} \quad \text{für } t = 0 \quad (4.6)$$

Die Dampfdrücke der reinen Komponenten können mit Hilfe einer empirische Gleichung (4.7) ^[103] ermittelt werden, deren Stoffkonstanten Tab. 4-11 enthält.

$$\ln\left(\frac{p_i^S}{p_{krit}}\right) = (1-x)^{-1} \left[A \cdot x + B \cdot x^{1,5} + C \cdot x^3 + D \cdot x^6 \right] \quad \text{mit } x = 1 - \frac{T}{T_{krit}} \quad (4.7)$$

Tab. 4-11: Stoffkonstanten entnommen aus *CRC Handbook* ^[103]

	T _{krit} (K)	p _{krit} (bar)	A	B	C	D
Propylen	364,9	46,0	-6,6423	1,21857	-1,8101	-2,4821
Pentan	469,7	33,7	-7,2894	1,53679	-3,0837	-1,0246

Die noch fehlende Zusammensetzung der Mischung ($x_{C_3,0}, x_{C_5,0}$) wird über eine VLE-Berechnung bestimmt. Dazu muss die Massenbilanz (4.8) aufgestellt werden, für die zunächst nur die Einwaage der Komponenten $m_{C_3}^{ges.}$ und $m_{C_5}^{ges.}$ bekannt ist.

$$m_{C_3}^{ges.} = m_{C_3,0}^L + m_{C_3,0}^G \quad \text{und} \quad m_{C_5}^{ges.} = m_{C_5,0}^L + m_{C_5,0}^G \quad (4.8)$$

Für die VLE-Berechnung müssen zunächst die Massen der Komponenten in der Flüssigkeit ($m_{C_3,0}^L$ sowie $m_{C_5,0}^L$) geschätzt werden, um daraus die Zusammensetzung der flüssigen Phase nach (4.9) berechnen zu können.

$$x_{C_3,0} = \frac{m_{C_3,0}^L / M_{C_3}}{m_{C_3,0}^L / M_{C_3} + m_{C_5,0}^L / M_{C_5}} \quad \text{bzw.} \quad x_{C_5,0} = 1 - x_{C_3,0} \quad (4.9)$$

Über die Massenbilanz (4.8) kann dann mit Gleichung (4.10) die Zusammensetzung der Gasphase y_{C_3} und y_{C_5} berechnet werden.

$$y_{C_3} = \frac{\left(m_{C_3}^{ges.} - m_{C_3,0}^L\right) / M_{C_3}}{\left(m_{C_3}^{ges.} - m_{C_3,0}^L\right) / M_{C_3} + \left(m_{C_5}^{ges.} - m_{C_5,0}^L\right) / M_{C_5}} \quad \text{bzw.} \quad y_{C_5} = 1 - y_{C_3} \quad (4.10)$$

Solange die Zusammensetzung beider Phasen x_i und y_i nicht die Gleichgewichtsbedingung (4.11) erfüllt, müssen die zuvor geschätzten Massen $m_{C_3,0}^L$ sowie $m_{C_5,0}^L$ variiert werden, bis die Gleichgewichtsbedingung erreicht wird.

$$x_{C_3} \varphi_{C_3}^L = y_{C_3} \varphi_{C_3}^G \quad (4.11)$$

Für die in der Gleichgewichtsbedingung enthaltenen Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{C_3}^L$ und $\varphi_{C_3}^G$ (zu berechnen aus Gl.(2.105) S. 45) werden die Molvolumina \tilde{V}_M^L und \tilde{V}_M^G benötigt. Diese erhält man aus der Lösung der kubischen Form der PR-Zustandsgleichung (2.104). Neben der Gleichgewichtsbedingung muss auch die Volumenbilanz erfüllt sein. Das Volumen der flüssigen Phase V_M^L ist durch die Massen der Komponenten in der Flüssigkeit und ihrer Dichten ρ_{C_3} und ρ_{C_5} gegeben.

$$V_R = V_M^L + V_M^G \quad \text{bzw.} \quad V_M^G = V_R - V_M^L = V_R - \left(\frac{m_{C_3,0}^L}{\rho_{C_3}} + \frac{m_{C_5,0}^L}{\rho_{C_5}} \right) \quad (4.12)$$

Das Volumen der Gasphase V_M^G im Reaktor ergibt sich aus der Molzahl der jeweiligen Komponenten $n_{C_3}^G$ und $n_{C_5}^G$ in der Gasphase und dem Molvolumen der Mischung:

$$V_M^G = (n_{C_3}^G + n_{C_5}^G) \cdot \tilde{V}_M^G = \left(\frac{m_{C_3}^{ges.} - m_{C_3,0}^L}{M_{C_3}} + \frac{m_{C_5}^{ges.} - m_{C_5,0}^L}{M_{C_5}} \right) \cdot \tilde{V}_M^G \quad (4.13)$$

Aus der Kombination von (4.12) und (4.13) erhält man dann die Volumenbilanz (4.14):

$$0 = V_R - \left(\frac{m_{C_3,0}^L}{\rho_{C_3}} + \frac{m_{C_5,0}^L}{\rho_{C_5}} \right) - \left(\frac{m_{C_3}^{ges.} - m_{C_3,0}^L}{M_{C_3}} + \frac{m_{C_5}^{ges.} - m_{C_5,0}^L}{M_{C_5}} \right) \cdot \tilde{V}_M^G \quad (4.14)$$

Für die Berechnung des Stickstoffpartialdrucks zum Zeitpunkt $t=0$ ist zusammengefasst wie folgt vorzugehen: Unter Verwendung der Gleichungen (4.6) bis (4.13) (bei gegebener Temperatur T_R) werden mit einem Solver die Massen $m_{C_3,0}^L$ sowie $m_{C_5,0}^L$ solange variiert, bis die Gleichgewichtsbedingung (4.11) und die Volumenbilanz (4.14) erfüllt sind. Mit dem aus der Gleichgewichtsberechnung nach Gl. (4.6) berechneten Dampfdruck der Mischung kann nun der gesuchte Partialdruck von Stickstoff $p_{N_2,0}$ nach Gl. (4.5) berechnet werden.

$$p_{N_2,0} = p_{ges.,0} - p_{M,0}^S \quad (4.5)$$

Der Partialdruck des Stickstoffs wiederum ist eine Funktion der Reaktortemperatur T_R und des Gasphasenvolumens im Reaktor.

Während der Aufheizphase des Reaktors nimmt der Partialdruck an Stickstoff zu. Diese Partialdruckerhöhung muss jedoch korrigiert werden, da gleichzeitig durch den Verbrauch von Monomer das Gasvolumen im Reaktor zunimmt (aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Polypropylen und Propylen) was den Partialdruck wieder senkt.

Aus dem Anfangspartialdruck $p_{N_2,0}$ kann mit dem idealen Gasgesetz die Molzahl n_{N_2} des Stickstoffs bestimmt werden:

$$n_{N_2} = \frac{p_{N_2,0} \cdot V_{M,0}^G}{RT_R} \quad (4.15)$$

Mit der Molzahl an Stickstoff kann nun zeitabhängig der Stickstoffpartialdruck ermittelt werden, da sich das Volumen der Gasphase, wie bereits oben erwähnt, mit der Polymerisationszeit ändert:

$$p_{N_2,t} = \frac{n_{N_2} RT_R}{V_{M,t}^G} \quad (4.16)$$

Für die Beschreibung der Änderung des Volumens der Gasphase wird die Gl. (4.12) um die Volumendifferenz ΔV erweitert, die sich aus dem Dichteunterschied zwischen Propylen und Polypropylen (PP) ergibt.

$$V_{M,t}^G = V_R - V_{M,t}^L + \Delta V_t = V_R - \left(\frac{m_{C_3,t}^L}{\rho_{C_3}} + \frac{m_{C_5,t}^L}{\rho_{C_5}} \right) + \left(\frac{m_{PP,t}}{\rho_{C_3}} - \frac{m_{PP,t}}{\rho_{PP}} \right) \quad (4.17)$$

Damit kann der Dampfdruck der Mischung zu jedem Zeitpunkt t ausgehend von Gl. (4.4) und durch Einsetzen von Gl. (4.16) berechnet werden:

$$p_{M,t}^S = p_{ges,t} - \frac{n_{N_2} RT_R}{V_{M,t}^G} \quad (4.18)$$

Aus den mit Gl. (4.18) ermittelten Dampfdrücken der Mischung zum Zeitpunkt t , kann nun nach Auflösen von Gl. (4.6) mit $x_{C_5} = 1 - x_{C_3}$ die Zusammensetzung der flüssigen Phase zum Zeitpunkt t berechnet werden:

$$x_{C_3,t} = \frac{p_{M,t}^S - p_{C_5}^S}{(p_{C_3}^S - p_{C_5}^S)} \quad (4.19)$$

Über eine VLE-Berechnung (Flussdiagramm siehe Abb. 4-27, S. 49) ist dann die Zusammensetzung der Gasphase zugänglich. Aus der Zusammensetzung der Mischung ($x_i; y_i$) ergeben sich durch Auflösen der Gleichungen (4.9) und (4.10) die Massen von Pentan und Propylen in der flüssigen Phase:

$$m_{C_5,t}^L = \frac{(x_{C_3,t} - 1) \cdot (m_{C_3}^{ges.} \cdot M_{C_5} - y_{C_3,t} m_{C_3}^{ges.} M_{C_5} - y_{C_3,t} m_{C_5}^{ges.} M_{C_3})}{M_{C_3} (y_{C_3,t} x_{C_3,t} - x_{C_3,t} - y_{C_3,t} \cdot (x_{C_3,t} - 1))} \quad (4.20)$$

$$m_{C_3,t}^L = \frac{x_{C_3,t} \cdot m_{C_5,t}^L \cdot M_{C_3}}{M_{C_5} (1 - x_{C_3,t})} \quad (4.21)$$

Aus Gl. (4.4) wird jedoch deutlich, dass zu einem Zeitpunkt t sowohl der Dampfdruck der Mischung $p_{M,t}^S$ als auch der Stickstoffpartialdruck $p_{N_2,t}$ zunächst unbekannt sind, da beide Größen voneinander abhängig sind. Für den Partialdruck des Stickstoffs ist das Volumen der Gasphase $V_{M,t}^G$ unbekannt, da die gebildete Polymermasse sowie abhängig davon die Massen der Komponenten in der Flüssigkeit $m_{C_3,t}^L$ u. $m_{C_5,t}^L$ unbekannt sind.

Dieses Problem lässt sich auf zwei Arten lösen. Einerseits kann, genügend Zeitschritte vorausgesetzt, der Dampfdruck mit Hilfe des Gasvolumens $V_{M,t-1}^G$ aus dem vorherigen Zeitschritt berechnet werden. Andererseits kann der Polymeranteil, der sich zum Zeitpunkt t gebildet hat, geschätzt werden, um ihn dann mit einem Solver solange zu variieren, bis die Gleichgewichtsbedingung (2.113) sowie die Volumenbilanz (4.14) erfüllt sind.

Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bei der Berechnung der Polymerisationsrate aus dem Druckabfall zeigt die Abb. 4-27 einen Rechenalgorithmus.

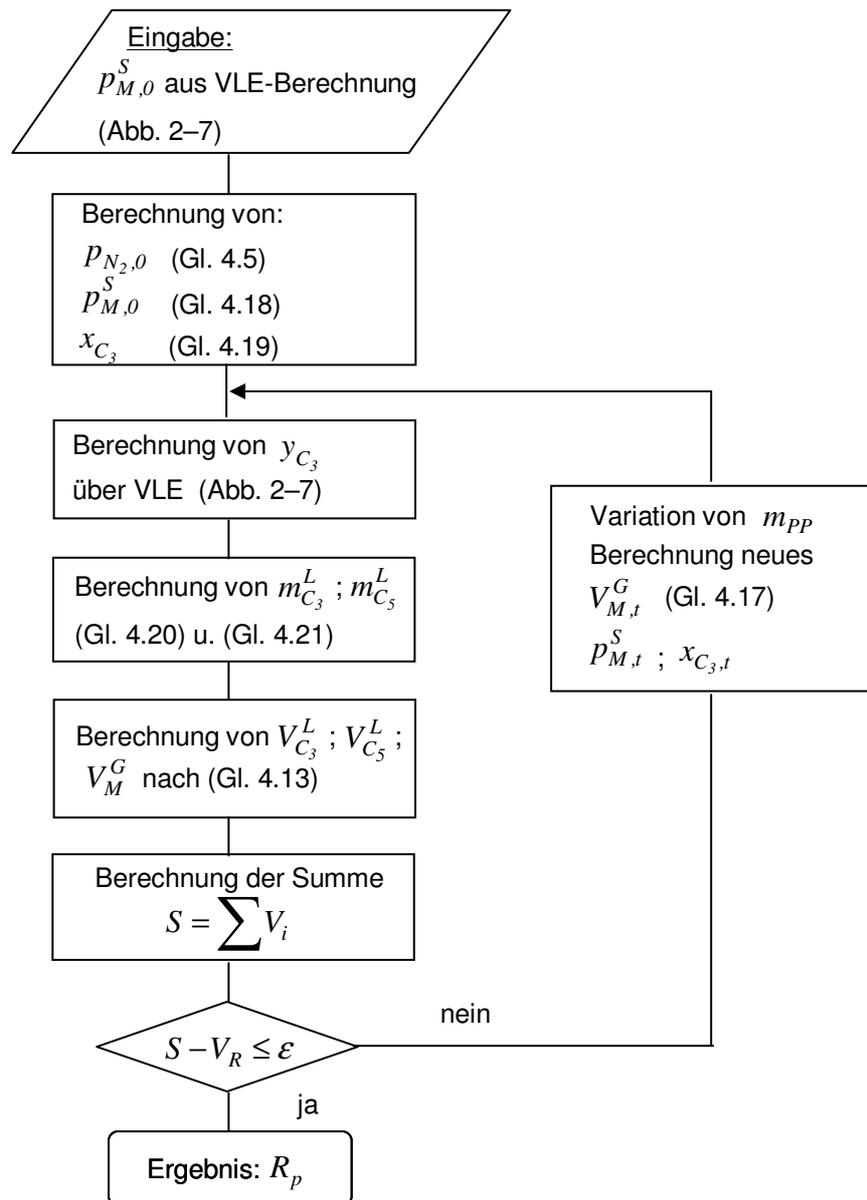


Abb. 4-27: Flussdiagramm zur Berechnung der Polymerisationsrate aus dem Druckverlust

Da während der Aufheizphase die experimentellen Daten eine gleichzeitige Betrachtung der zuvor beschriebenen Veränderungen des Stickstoffpartialdrucks nicht ermöglichten, wurde bis zum Erreichen der stationären Reaktortemperatur nur die Erhöhung des Drucks durch den Temperaturanstieg berücksichtigt. Die Berechnung der Polymerisationsrate erfolgte somit erst bei stationärer Reaktortemperatur. Darüber hinaus wurde angenommen, dass die Menge an Stickstoff, die sich eventuell im Monomer löst, vernachlässigbar klein ist.

Wie zuvor beschrieben, kann aus der nach Gleichung (4.19) berechneten Zusammensetzung der flüssigen Phase über eine VLE-Berechnung die Zusammensetzung der Gasphase ermittelt werden. In Abb. 4-28 ist das p-xy-Diagramm der Mischung Pentan/Propylen bei 55 °C dargestellt. Die Zusammensetzung der Dampf-Flüssigphasen-Mischung für verschiedene Temperaturen zeigt Abb. 4-29.

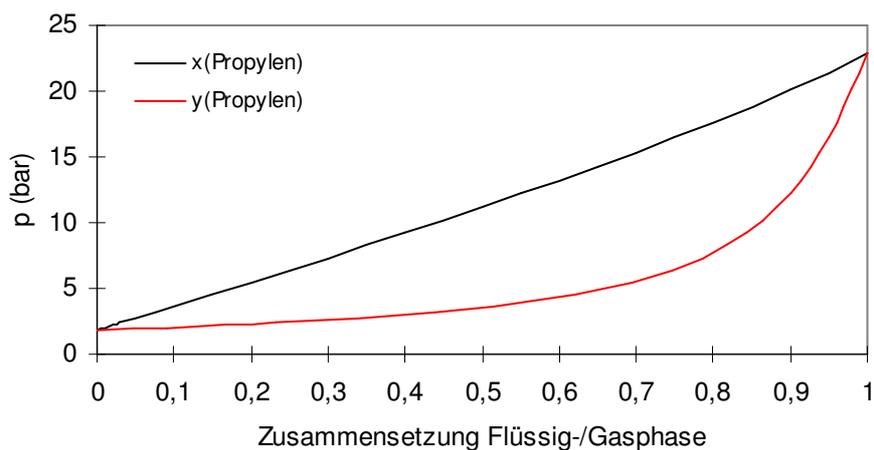


Abb. 4-28: p-xy-Diagramm der Mischung Propylen und Pentan bei 55 °C

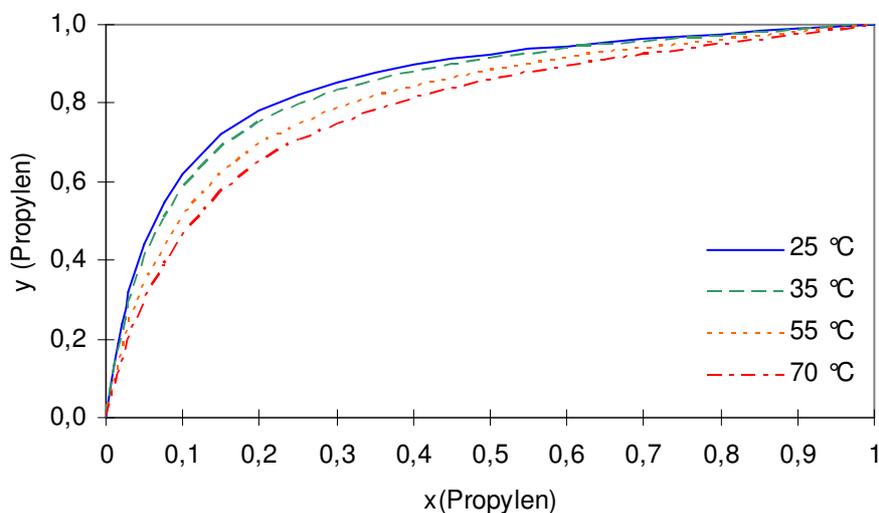


Abb. 4-29: Zusammensetzung der Mischung Propylen/Pentan für verschiedene Temperaturen

Aus der nach Gleichung (4.20) bzw. (4.21) berechneten Masse an Propylen in der flüssigen Phase zu jedem Zeitpunkt kann dessen Verbrauch (identisch mit der Bildung des Polymers) und daraus eine momentane Polymerisationsrate R_p oder auch der Umsatz X_t zum Zeitpunkt t berechnet werden.

$$R_p = \frac{m_{C_3,t_1}^L - m_{C_3,t_2}^L}{(t_2 - t_1) \cdot m_{Ti}} = \frac{m_{PP}}{\Delta t \cdot m_{Ti}} \quad \text{mit } t_1 < t_2 \quad (4.22)$$

$$X_t = \frac{m_{C_3,0}^L - m_{C_3,t}^L}{m_{C_3,0}^L} \quad (4.23)$$

Die Polymerisationsrate wird zur Vergleichbarkeit verschiedener Katalysatoren auf die eingesetzte Menge an aktiver Komponente m_{Ti} normiert und besitzt nach Einführung eines Umrechnungsfaktors von 3,6 (Umrechnung g in kg sowie s in h) die Einheit ($\text{kg}_{PP}/\text{g}_{Ti} \cdot \text{h}^{-1}$).

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge während der Aufheizphase, die eine Auswertung nicht ermöglichte, wurde die Kinetik erst ab dem Erreichen der stationären Reaktortemperatur, das heißt nach etwa 10 min bestimmt. Die Abb. 4-30 zeigt zwei Beispiele für die aus dem Druckverlust ermittelten Aktivitäts-Zeit-Verläufe.

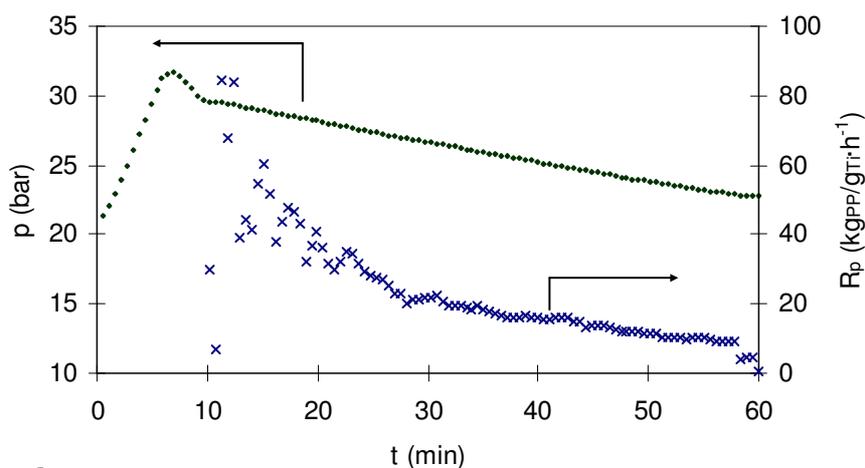
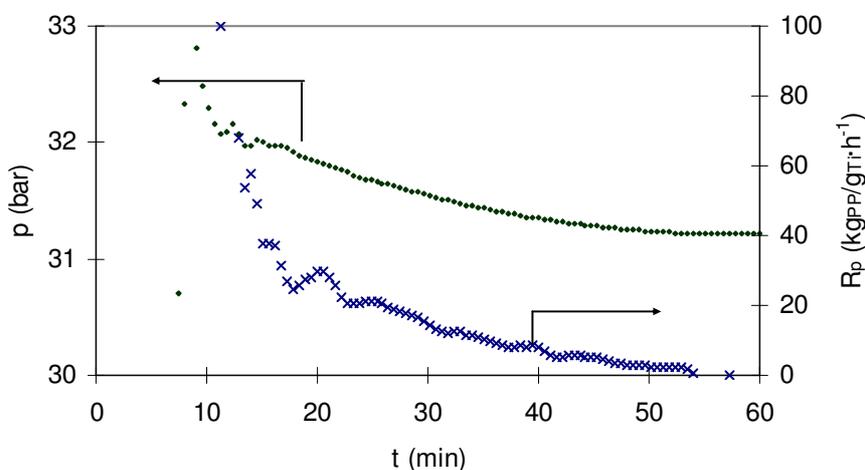
**A****B**

Abb. 4-30: Aktivitäts-Zeit-Verlauf mit Druckverlust der Polymerisation mit Kat.2 bei **A**=55 °C und **B**=70 °C

In Abb. 4-30 B kommt die Polymerisation nach ca. 52 min zum Erliegen, zu erkennen am konstanten Druck im Reaktor. Die Auswertung der Druckverluste bei verschiedenen Polymerisationstemperaturen liefert damit die nötigen Daten für eine kinetische Modellierung, die im Folgenden beschrieben wird.

4.4.3 Modellierung der Kinetik

4.4.3.1 Formulierung des kinetischen Modells

Das zur Ermittlung der Polymerisationskinetik verwendete Modell, beschrieben in Kapitel 2.1 besteht aus formal zwei Reaktionsschritten, dem Wachstumsschritt sowie dem Deaktivierungsschritt. Der oftmals in der Literatur verwendete Aktivierungsschritt wurde nicht berücksichtigt, da der Katalysator einerseits voraktiviert wurde und andererseits in den ersten Minuten wegen der Aufheizphase keine auswertbaren Daten vorlagen.

Für die Ermittlung der reinen Polymerisationskinetik entfällt auch der Kettenübertragungsschritt, da er nicht die Anzahl der aktiven Zentren beeinflusst. Die Kettenübertragung wird jedoch bei der Modellierung der Molmasse und Molmassenverteilung, die in Kap. 4.4.5 ausführlicher behandelt wird, berücksichtigt. Für den Wachstumsschritt gilt:

$$R_p(t) = \frac{3,6 \cdot k_p \cdot c_{C_3} \cdot n^*(t) \cdot M_{C_3}}{m_{Ti}} \quad (2.3)$$

$$k_p = k_{p,\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,p}}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

mit k_p = Wachstumskonstante ($l/mol \cdot s^{-1}$), $k_{p,\infty}$ = Stoßfaktor ($l/mol \cdot s^{-1}$), $E_{A,p}$ = Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion (J/mol); c_{C_3} = die Konzentration an Propylen im Polymer (mol/l) ist und n^* = Anzahl aktiver Zentren (mol) sind. Die Änderung der Anzahl aktiver Zentren durch Deaktivierungsvorgänge kann mit Gleichung (2.5) beschrieben werden:

$$\frac{dn^*}{dt} = -k_d (n^*)^\nu \quad (2.5)$$

mit

$$k_d = k_{d,\infty} \cdot e^{\left(\frac{E_{A,d}}{RT}\right)} \quad (2.6)$$

mit k_d = Deaktivierungskonstante ($\text{mol}^{-(\nu-1)} \text{s}^{-1}$), ν = Reaktionsordnung der Deaktivierung, $k_{d,\infty}$ = Stoßfaktor ($\text{mol}^{-(\nu-1)} \text{s}^{-1}$) und $E_{A,d}$ = Aktivierungsenergie der Deaktivierung (J/mol).

Nach Zusammenfassen der Gleichungen (2.3) und (2.5) ergibt sich folgende kinetische Gesamtgleichung:

$$\frac{dR_p}{dt} = -K_D \cdot R_p^\nu \cdot \left(\frac{3,6 \cdot c_{C_3} \cdot M_{C_3}}{m_{Ti}}\right)^{1-\nu} \quad (2.8)$$

mit

$$K_D = \frac{k_d}{k_p^{\nu-1}} \quad (2.9)$$

Da die experimentellen Daten mit einer Reaktionsordnung von $\nu = 1$ angepasst wurden, vereinfacht sich Gl. (2.5) zu:

$$\frac{dR_p}{dt} = -k_d \cdot R_p \quad (2.13)$$

Die Integration liefert dann folgendes einfaches Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz:

$$R_p = R_{p,0} \cdot e^{-k_d t} \quad \text{für } \nu = 1 \quad (2.14)$$

Diese analytische Lösung besitzt demnach zwei Parameter, $R_{p,0}$ als Anfangspolymerisationsrate ($\text{kg}_{PP}/\text{g}_{Ti} \cdot \text{h}^{-1}$) und k_d (s^{-1}).

Beide Werte lassen sich durch Anpassung an experimentelle Daten ermitteln. Aus der Anfangspolymerisationsrate R_{p0} wird nach Gl. (2.3) für $t = 0$ die Wachstumskonstante k_p ($l/mol \cdot s^{-1}$) berechnet und nach *Arrhenius* ausgewertet.

$$\frac{R_{p,0} \cdot m_{Ti}}{3,6 \cdot n_0^* \cdot c_{C_3} \cdot M_{C_3}} = k_{p,\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,p}}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Logarithmieren liefert dann:

$$\ln\left(\frac{R_{p,0} \cdot m_{Ti}}{3,6 \cdot n_0^* \cdot c_{C_3} \cdot M_{C_3}}\right) = \ln k_{p,\infty} - \frac{E_{A,p}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.25)$$

Für die Deaktivierungskonstante k_d ergibt sich nach *Arrhenius*:

$$\ln k_d = \ln k_{d,\infty} - \frac{E_{A,d}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.26)$$

Zur endgültigen Auswertung fehlt dann noch die Monomerkonzentration, wie sie am Reaktionsort (aktives Zentrum) vorliegt. Diese lässt sich aus Lösungsansätzen wie z.B. nach *Flory-Huggins* berechnen.

4.4.3.2 Berechnung der Monomerkonzentration im Polymer

Bei der Polymerisation in Flüssigphase ist die Monomerkonzentration im Polymer so groß, dass sie mit dem *Flory-Huggins*-Ansatz Gl. (2.122) (vgl. Kap. 2.4.2, S.51) berechnet werden muss:

$$\ln\left(\frac{P}{P^D}\right) = \ln\phi + (1-\phi) + \chi(1-\phi)^2 \quad (2.122)$$

worin χ der Wechselwirkungsparameter ist und ϕ die Volumenfraktion des permanent absorbierten Monomers im Polymer.

$$\phi = \frac{V_{C_3}}{V_{C_3} + V_{PP}} \quad (4.27)$$

V_{C_3} und V_{PP} stellen die Volumenfraktionen von Monomer und amorphem Polymer in der Polymer/Monomer-Mischung dar. Die Propylenkonzentration c_{C_3} im amorphen Polymer berechnet sich wie folgt:

$$c_{C_3} = \phi \cdot c_{C_3,L} \quad (4.28)$$

Darin stellt $c_{C_3,L}$ die Monomerkonzentration in der flüssigen Phase dar.

Die Berechnung des Wechselwirkungsparameters χ erfolgt mit der *Laar-Hildebrand* Gleichung^[103]:

$$\chi = \left(\frac{\tilde{V}^L}{RT}\right) \cdot (\delta_{C_3} - \delta_{PP})^2 + \beta \quad (4.29)$$

Darin ist \tilde{V}^L das Molvolumen der flüssigen Phase, δ_{C_3} und δ_{PP} Löslichkeitsparameter von Monomer und Polymer und β die Gitterkonstante mit dem Wert 0,34^[104]. Die Löslichkeitsparameter werden durch folgende Korrelationen {(4.30)^[105], (4.31)^[85]} berechnet:

$$\delta_{PP} = 7,70 - 0,0121 \cdot (T - 303,15) \quad (4.30)$$

$$\delta_{C_3} = \delta_c + k \cdot (1 - T_{krit})^m \quad (4.31)$$

mit $\delta_c = 2,482 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$, $k = 7,65 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$, $m = 0,447$ sowie $T_{krit} = 364,9\text{K}$

Wie bereits im Kapitel 4.4.1 gezeigt wurde, ändert sich das Molvolumen mit der Zusammensetzung. Die stärksten Änderungen wurden bei niedrigen Polymerisationstemperaturen ermittelt. Da jedoch bei niedrigen Temperaturen auch die Polymerausbeuten geringer sind und sich dementsprechend die Zusammensetzung der Mischung nur wenig ändert, wurde das Molvolumen zur Berechnung der Monomerkonzentration als konstant angenommen. Die Polymerisation wurde in der Regel mit einer Zusammensetzung der Flüssigphase zwischen 94-97 % Propylen gestartet und endete nach 1 h, abhängig von der Temperatur, bei 89 % (für 35 °C) bzw. bei 50 % (für 70 °C).

Mit dem Molvolumen können nun die temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter nach Gl. (4.29) berechnet werden. Die Volumenfraktion ϕ wird dann iterativ aus Gl. (2.122) bestimmt, wobei für die Flüssigphase das Verhältnis $p/p^D = 1$ gilt. Die wichtigsten Ergebnisse zur Berechnung der Monomerkonzentration sind in Tab. 4-12 zusammengefasst.

Tab. 4-12: Zusammenstellung der Ergebnisse zur Berechnung der Monomerkonzentration c_{C_3} im Polymer

T (°C)	$\tilde{V}_{C_3}^L$ (m ³ /mol)	δ_{PP} (cal/cm ³) ^{0,5}	δ_{C_3} (cal/cm ³) ^{0,5}	χ	ϕ	ρ_{C_3} (g/l)	$c_{C_3,L}$ (mol/l)	c_{C_3} (mol/l)
25	7,89E-05	7,76	6,06	0,73	0,55	514	12,2	6,8
35	8,28E-05	7,64	5,81	0,79	0,48	495	11,8	5,6
45	8,76E-05	7,52	5,54	0,89	0,39	475	11,3	4,5
55	9,37E-05	7,40	5,22	1,02	0,30	455	10,8	3,3
70	1,08E-04	7,22	4,65	1,38	0,17	425	10,1	1,7

Mit steigender Temperatur nimmt demnach die Monomerkonzentration im Polymer ab. Der Effekt ist derselbe wie bei der Sorption von gasförmigem Monomer. Dennoch gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben dazu. Während bei SAMSON^[48] der gleiche Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur ermittelt wurde, kommt MEIER et al.^[46] zum gegenteiligen Resultat. Er ermittelte eine Zunahme der Monomerkonzentration im Polymer mit steigender Temperatur.

4.4.3.3 Polymerisationskinetik mit Katalysator 1

Mit dem im Kapitel 4.4.3.1 dargestellten kinetischen Modell wurden die aus dem Druckverlauf berechneten zeitlichen Verläufe der Polymerisationsrate angepasst, um die kinetischen Parameter zu ermitteln. In Abb. 4-31 ist eine Anpassung an den experimentell ermittelten Verlauf der Polymerisationsrate dargestellt.

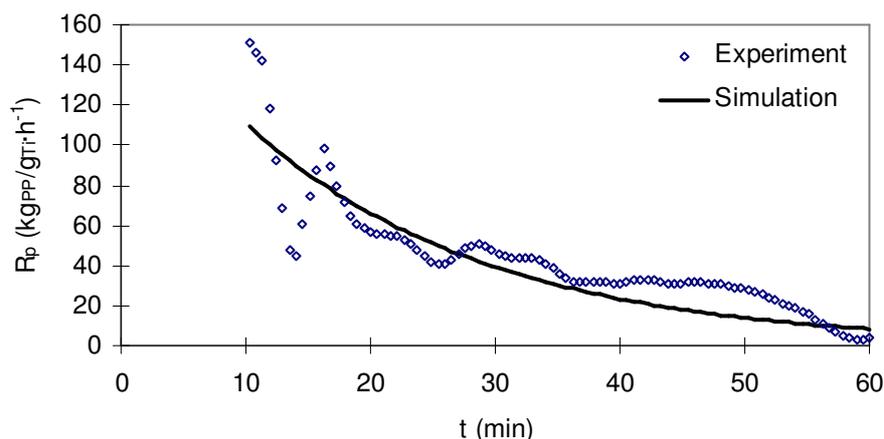


Abb. 4-31: Vergleich von experimentellem Aktivitäts-Zeit-Verlauf und simuliertem Verlauf bei einer Polymerisationstemperatur von 55 °C

Bei Polymerisationen mit diesem Katalysator schwanken die experimentellen Werte etwas stärker, doch die berechnete Polymerausbeute (= Integral unter der angepassten Kurve) stimmt mit dem Experiment im Rahmen tolerierbarer Fehlergrenzen gut überein, was Tab. 4-13 verdeutlicht. Im fehlenden Anfangsbereich der Polymerisation wurden bei Temperaturen ab 55 °C experimentell^{IV} bestimmte Polymermassen eingerechnet und bei Polymerisationen bis 35 °C die simulierte Kurve auf den Zeitpunkt $t = 0$ extrapoliert.

Tab. 4-13: Vergleich von berechneter und gemessener Polymerausbeute

T (°C)	m_{PP} (gewogen) (g)	m_{PP} (berechnet) (g)	Abweichung (%)
25	2,9	3,1	7
55	11,2	10,3	8

^{IV} Entsprechende Polymerisationsversuche wurden nach Erreichen der stationären Temperatur abgebrochen

Die aus den Anpassungen ermittelten kinetischen Parameter sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Tab. 4-14 zusammengefasst. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde in der gesamten Arbeit von einer maximal möglichen Anzahl aktiver Zentren ausgegangen, d.h. jedes Titanatom bildet ein aktives Zentrum.

Da, wie bereits in Tab. 4-2 (S.68) dargestellt, bei 70 °C eine Abnahme der Aktivität gegenüber der Polymerisation bei 55 °C erfolgte, wurde dieser Versuch nicht in die Arrhenius-Auswertung einbezogen.

Tab. 4-14: Ermittelte kinetische Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$)	k_d (1/s)	k_p ($\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$)
25	22	1,1E-04	0,9
35	54	2,6E-04	2,7
45	128	6,1E-04	8,0
55	161	7,2E-04	13,6

Aus der Arrhenius-Auftragung der Wachstumskonstante sowie der Deaktivierungskonstante (Abb. 4-32) wird ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der Polymerisation im ausgewerteten Temperaturbereich gut erfasst wird. Die daraus ermittelten Aktivierungsenergien enthält Tab. 4-15.

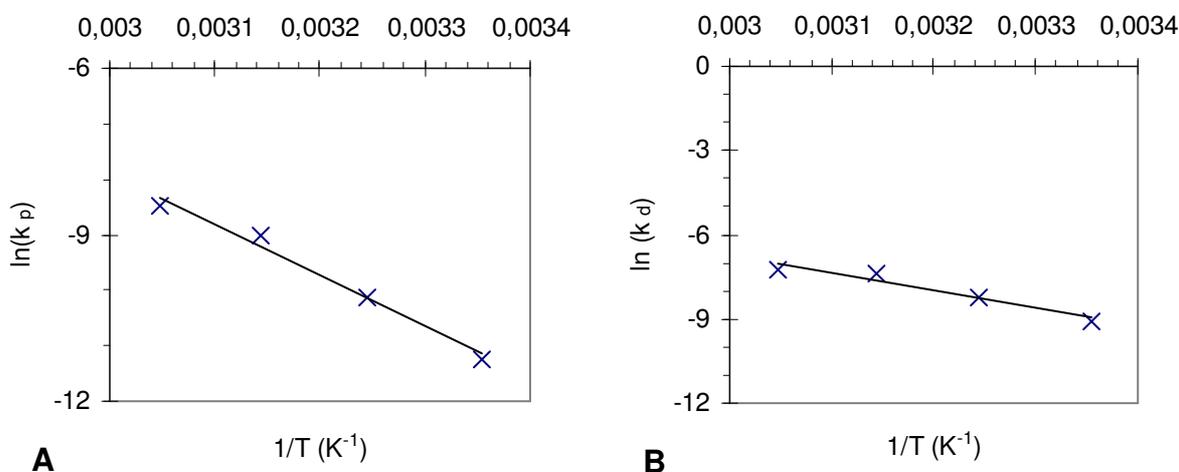


Abb. 4-32: Arrhenius-Diagramm der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_p (A) und k_d (B)

Tab. 4-15: Ermittelte *Arrhenius*-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–55 °C

$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
76 ± 3	1,9E+13	52 ± 3	1,6E+05

In Abb. 4-33 wurden die Simulationen mit der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt und dem Experiment gegenübergestellt.

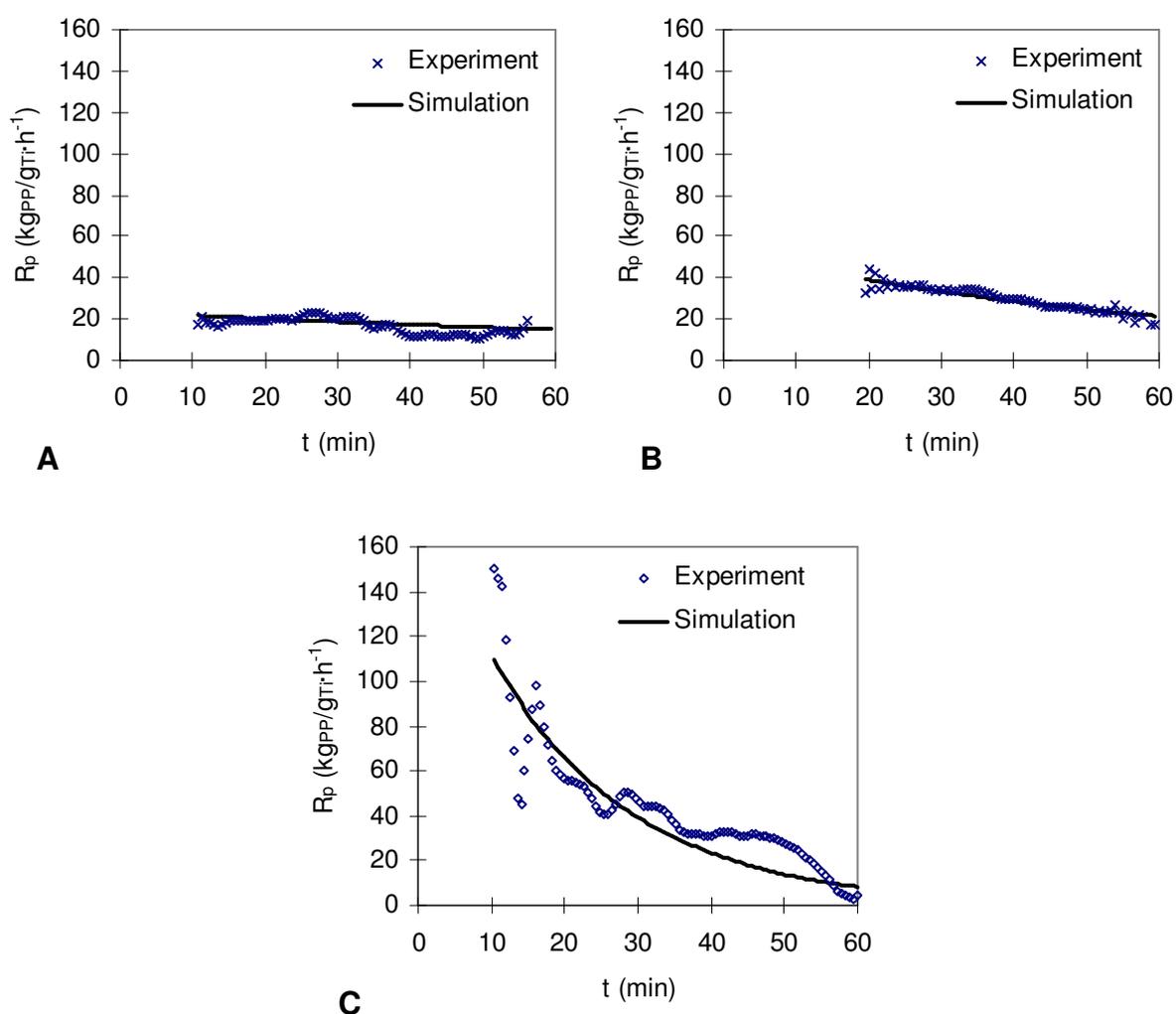


Abb. 4-33: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C

Wie der Abb. 4-33 entnommen werden kann, gibt das einfache kinetische Modell die Temperaturabhängigkeit der Polymerisation mit Kat. 1 gut wieder.

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Kinetiken der anderen untersuchten Katalysatoren aufgeführt. Danach erfolgt die Modellierung der Molmasse und Molmassenverteilung der gebildeten Polymere.

4.4.3.4 Polymerisationskinetik mit Katalysator 2

Der zweite Katalysator ist wie der erste in-situ geträgert und unterscheidet sich lediglich im Mg- und Ti-Gehalt. Die Auswertung wurde analog wie mit Kat.1 durchgeführt. Der Vergleich von Experiment und Simulation für die Polymerisation mit Kat.2 ist in Abb. 4-34 dargestellt.

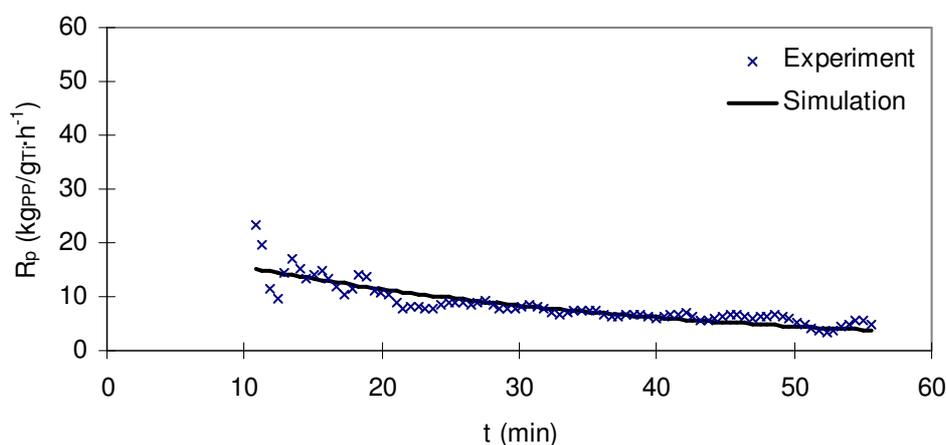


Abb. 4-34: Experimenteller und simulierter Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verlauf bei 35 °C

Die Anpassungen geben den bestimmten Polymerisationsverlauf gut wieder. Um die Qualität der Anpassungen beurteilen zu können, wurde auch hier durch Integration der simulierten Kurven die Polymerausbeute bestimmt. Die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Polymerausbeuten liegen zwischen 7 und 9 %, dargestellt in Tab. 4-16.

Tab. 4-16: Gewogene und berechnete Polymermengen bei verschiedenen Versuchen

T (°C)	m _{PP} (gewogen) (g)	m _{PP} (berechnet) (g)	Abweichung (%)
25	1,4	1,5	7
35	3,2	2,9	9
55	7,9	7,2	9

Eine Übersicht der aus den einzelnen Anpassungen ermittelten kinetischen Parameter zeigt Tab. 4-17.

Tab. 4-17: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$)	k_d (1/s)	k_p ($\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$)
25	11	3,7E-04	0,4
35	21	5,2E-04	1,1
55	107	9,2E-04	9,1
70	90	5,7E-04	15,0

Die in Abb. 4-35 dargestellten *Arrhenius*-Auswertungen, ohne den Versuch bei 70 °C, geben eine gute Beschreibung der Temperaturabhängigkeit beider Geschwindigkeitskonstanten wieder. Die zugehörigen Parameter enthält Tab. 4-18.

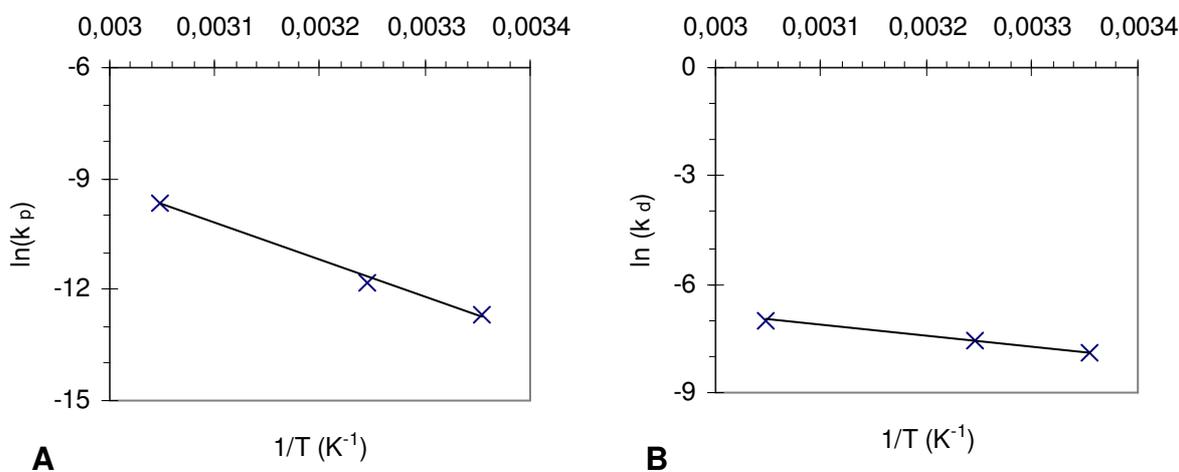


Abb. 4-35: *Arrhenius*-Diagramm der Wachstumskonstante (A) und der Deaktivierungskonstante (B)

Tab. 4-18: Ermittelte *Arrhenius*-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–55 °C

$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ ($\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
83 ± 3	$1,56\text{E}+14$	21 ± 1	1,7

Die ermittelte Aktivierungsenergie für die Wachstumsreaktion ist mit 83 kJ/mol noch etwas größer als bei Kat.1 mit 76 kJ/mol. Unter Einbeziehung der Fehlergrenze für die Aktivierungsenergie sind kaum Unterschiede vorhanden. Ganz anders sieht es im Falle der Aktivierungsenergie für die Deaktivierung aus. Hier ist der Unterschied von 21 kJ/mol zu 52 kJ/mol (bei Kat.1) deutlich ausgeprägt. Die Zahlenwerte bedeuten, dass beim Kat.1 die Deaktivierung mit steigender Temperatur stärker zunimmt als bei Kat.2. Da Kat.2 weniger aktiv ist als Kat.1 kann sich die Fragmentierung der Katalysatorpartikel zu Beginn der Polymerisation etwas verzögern, so dass die neuen freigesetzten Zentren durch fortschreitende Polymerisation eventuell vor Deaktivierungsprozessen geschützt sind.

Einen Vergleich der experimentellen Aktivitäts-Zeit-Verläufe mit den simulierten Verläufen (mit *Arrhenius*-Parameter) für verschiedene Polymerisationstemperaturen zeigt Abb. 4-36.

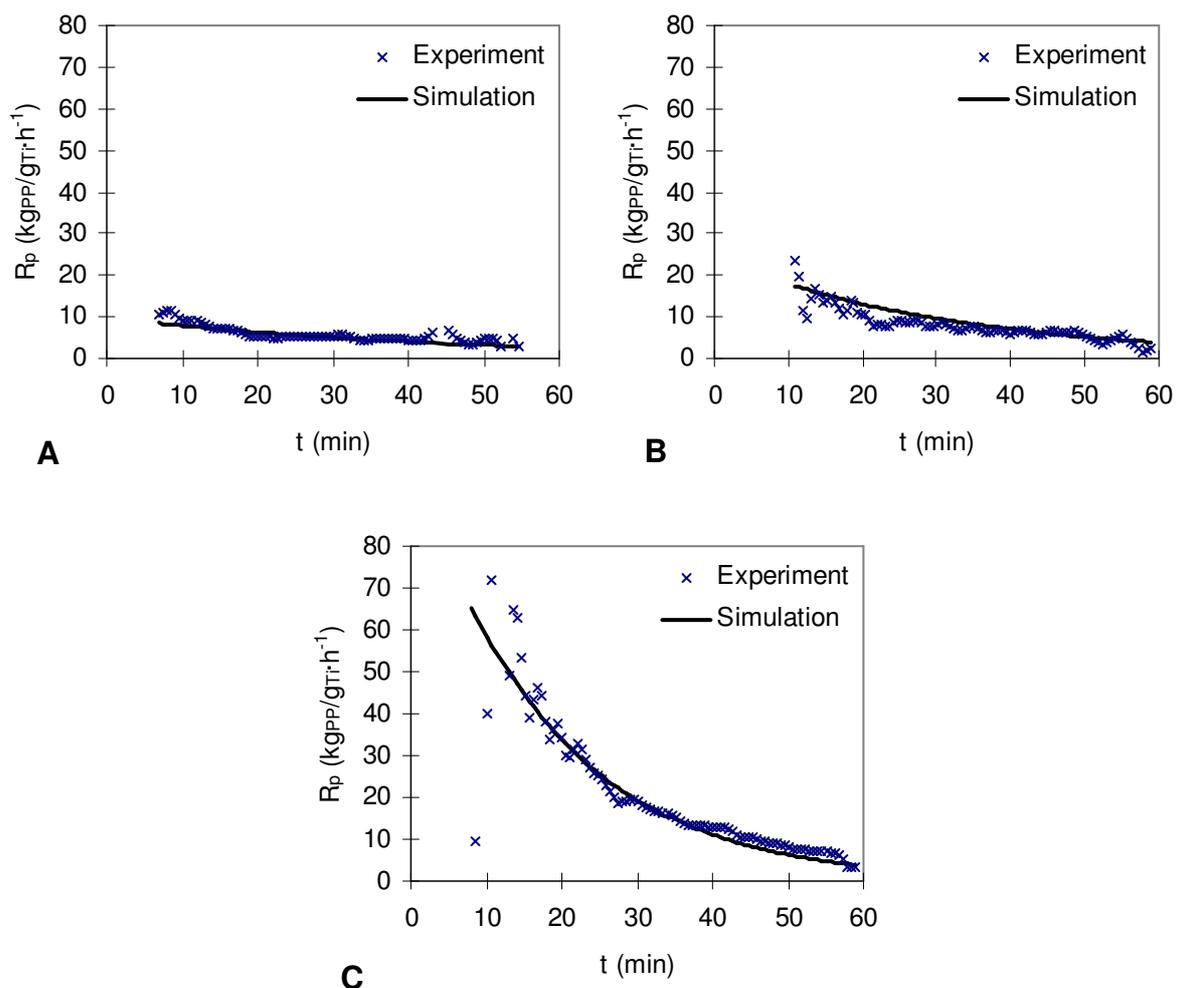


Abb. 4-36: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C

Dieser Katalysator lässt sich ebenfalls gut mit dem kinetischen Ansatz beschreiben.

Bei einigen Versuchen wurde Wasserstoff zugesetzt, um dessen Einfluss auf die Katalysatoraktivität zu analysieren. Gemäß der Versuchsdurchführung (siehe Kapitel 3.1.4, S.58) wurde dazu vor der Monomerzugabe eine bestimmte Menge Wasserstoff im Reaktor vorgelegt. Die Auswertung des Druckabfalls wurde analog durchgeführt. Eine mögliche Druckabnahme des Wasserstoffpartialdrucks wurde vernachlässigt.

Die Abb. 4-37 zeigt die Anpassung an zwei Experimente mit Wasserstoff bei unterschiedlich langer Polymerisationsdauer. Aufgrund nur weniger Experimente mit Wasserstoff, erfolgte keine detaillierte kinetische Auswertung.

Durch die Zugabe von Wasserstoff wurde mit diesem Katalysator bei 55 °C eine Erhöhung der Katalysatoraktivität um den Faktor 5 (siehe Tab. 4-4, S. 71) erreicht. Die Auswirkung des Wasserstoffs auf die Molmasse des Polymers wird in Kapitel 4.4.4 näher beschrieben.

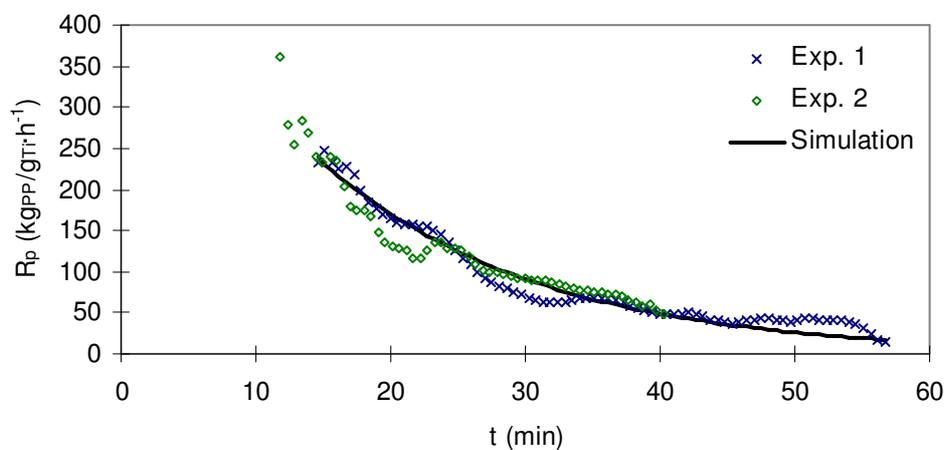


Abb. 4-37: Experimenteller und simulierter Verlauf der Polymerisationsrate bei 55 °C unter Verwendung von Wasserstoff (0,035 mol/mol_{C3})

4.4.3.5 Polymerisationskinetik mit Katalysator 3

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Kinetik der Polymerisation mit dem auf SiO₂ geträgerten Katalysator dargelegt. Ein Beispiel für die Anpassung an ein Experiment zeigt Abb. 4-38. Eine Übersicht der aus den einzelnen Anpassungen ermittelten kinetischen Parameter enthält Tab. 4-19.

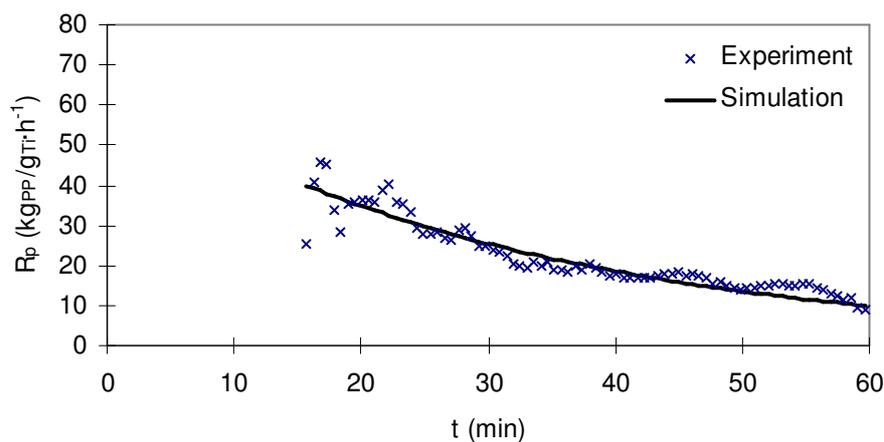


Abb. 4-38: Experimenteller und simulierter Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verlauf bei 70 °C

Tab. 4-19: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R _{p0} (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)	k _d (1/s)	k _p (mol/l·s ⁻¹)
25	6,8	2,9E-04	0,3
35	14,5	3,0E-04	0,7
55	23,1	2,6E-04	1,9
70	65,4	5,2E-04	10,8

Die in Abb. 4-39 dargestellten *Arrhenius*-Auswertungen geben für die Wachstumskonstante eine gute Beschreibung, während bei der Deaktivierungskonstante Abweichungen auftreten.

Hier fallen die Deaktivierungskonstanten bei Temperaturen ab 55 °C aus der Reihe. Die ermittelte Deaktivierungsenergie fällt mit 9 kJ (siehe Tab. 4-20) verhältnismäßig klein aus, verglichen mit den anderen Katalysatoren.

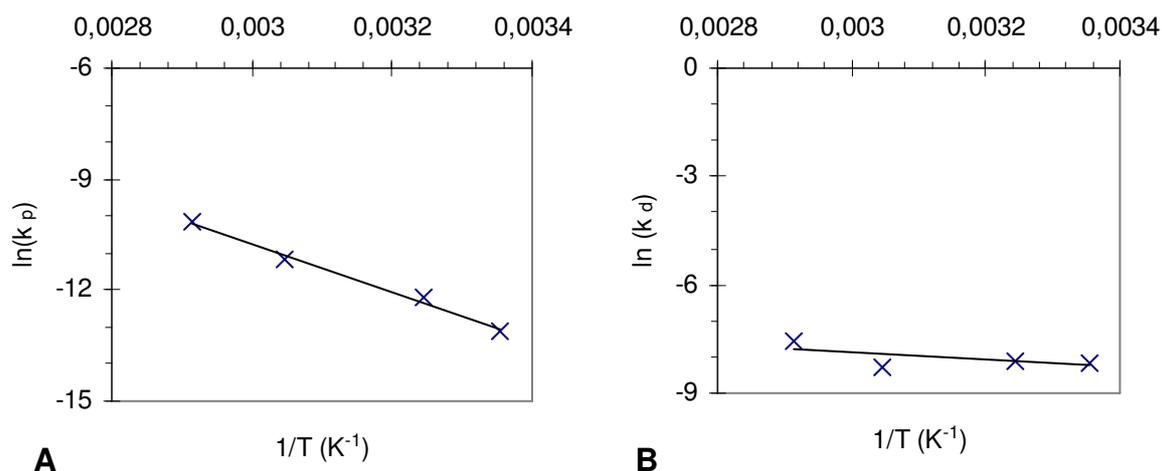


Abb. 4-39: Arrhenius-Diagramm der Wachstumskonstante (A) und der Deaktivierungskonstante (B)

Tab. 4-20: Ermittelte Arrhenius-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–70 °C

$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
65 ± 3	$6,2E+10$	9 ± 1	$8,5E-03$

Ein Grund für die kleine Aktivierungsenergie der Deaktivierung kann der Fragmentierungsprozess des Katalysators sein. Durch eine sukzessive Freisetzung aktiver Zentren aufgrund der Fragmentierung, wird so der Deaktivierung entgegengewirkt.

In Abb. 4-40 werden die experimentellen Aktivitäts-Zeit-Verläufe und die simulierten Verläufe (mit Verwendung der Arrhenius-Ansätze der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten) für verschiedene Polymerisationstemperaturen gezeigt. Bezogen auf die Deaktivierung wird dieser Katalysator bei höheren Temperaturen nicht gut beschrieben.

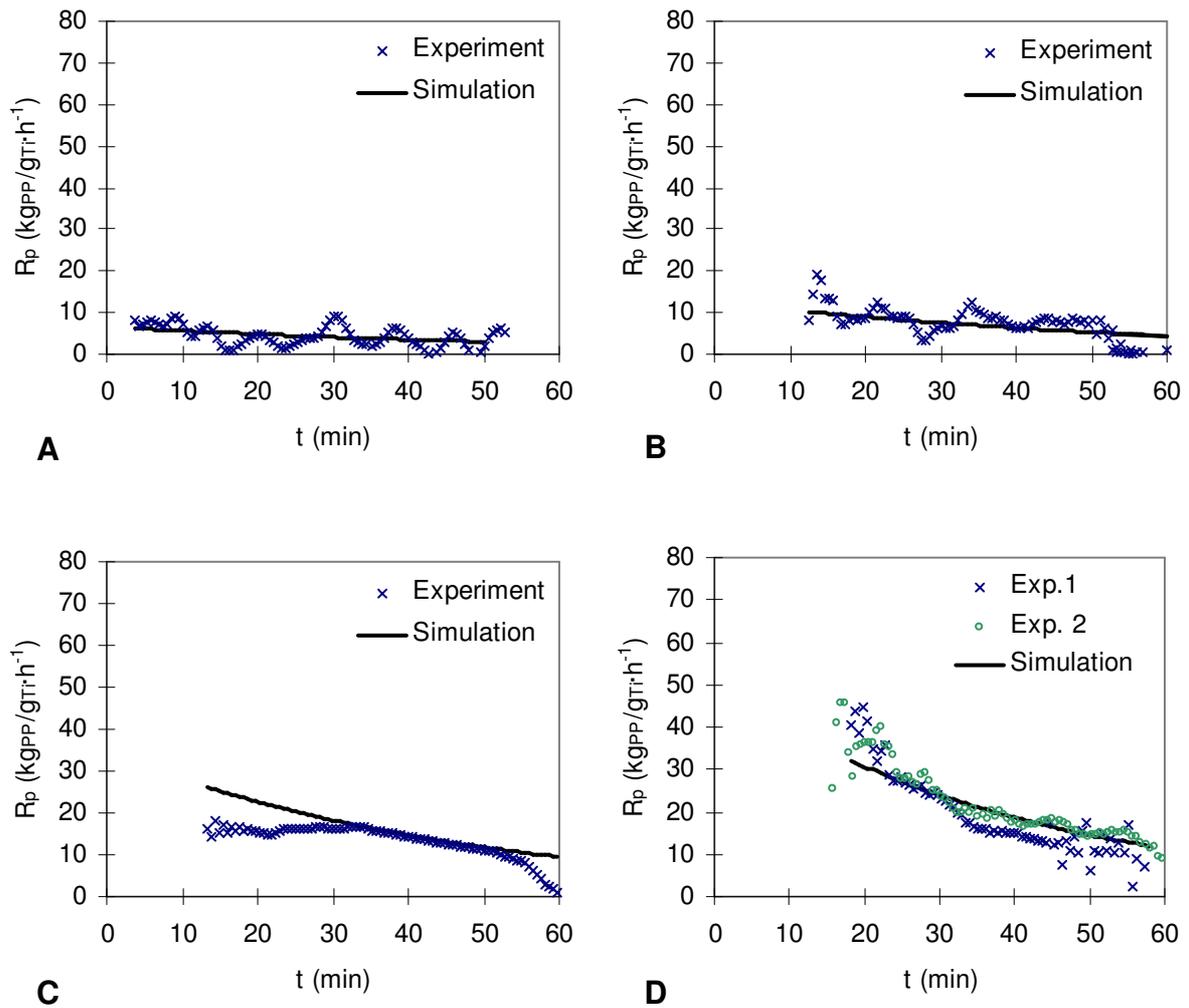


Abb. 4-40: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der Arrhenius-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C, **D**=70 °C

4.4.3.6 Polymerisationskinetik mit Katalysator 4

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Kinetik der Polymerisation mit dem MgCl_2 -geträgerten Katalysator dargelegt. Einen Vergleich eines experimentellen Aktivitäts-Zeit-Verlaufes mit dem zugehörigen simulierten Verlauf für die Polymerisation mit Kat.4 zeigt Abb. 4-41.

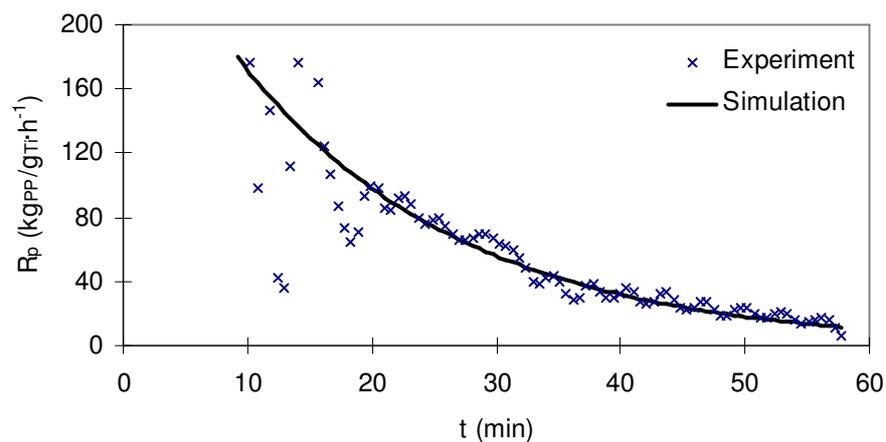


Abb. 4-41: Experimenteller und simulierter zeitlicher Verlauf der Polymerisationsrate bei 55 °C

Die durch Anpassung an experimentell bestimmte Aktivitätsverläufe ermittelten Polymerisationsgeschwindigkeiten fasst Tab. 4-21 zusammen.

Tab. 4-21: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$)	k_d (1/s)	k_p ($\text{mol}/\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$)
25	17,5	1,7E-04	0,8
35	50,7	4,8E-04	2,5
45	142,1	7,0E-04	8,9
55	301,4	9,4E-04	25,4
70	311,2	8,0E-04	51,5

Die Temperaturabhängigkeit beider Geschwindigkeitskonstanten, dargestellt in Abb. 4-42, wird im untersuchten Temperaturbereich gut durch das kinetische Modell erfasst. Die Aktivierungsenergien sind in Tab. 4-22 zusammengefasst.

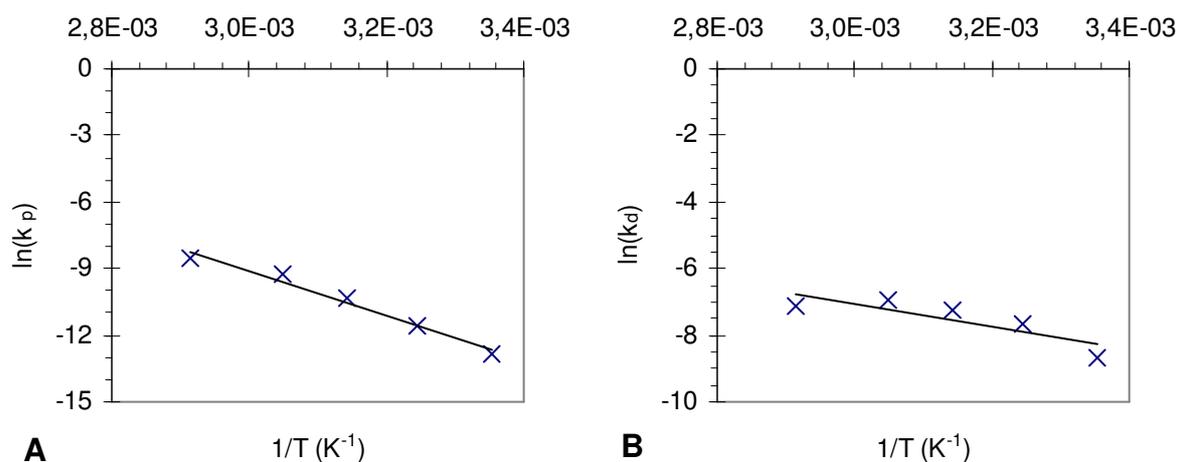


Abb. 4-42: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und der Deaktivierungskonstante (B) nach Arrhenius

Tab. 4-22: Ermittelte Arrhenius-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–70 °C

$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
83 ± 3	$3,3\text{E}+14$	29 ± 1	29

Mit 83 kJ/mol liegt die Aktivierungsenergie im selben Bereich wie bei den in-situ geträgerten Katalysatoren. Die Aktivierungsenergie der Deaktivierung liegt im Bereich des Wertes für Kat.2 und zeigt, dass dieser Katalysator schneller fragmentieren muss als Kat.3. Dies wurde ebenfalls von ABBoud^[59] experimentell bestätigt.

Eine Übersicht der Simulationen mit der Arrhenius-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zum Experiment enthält Abb. 4-43.

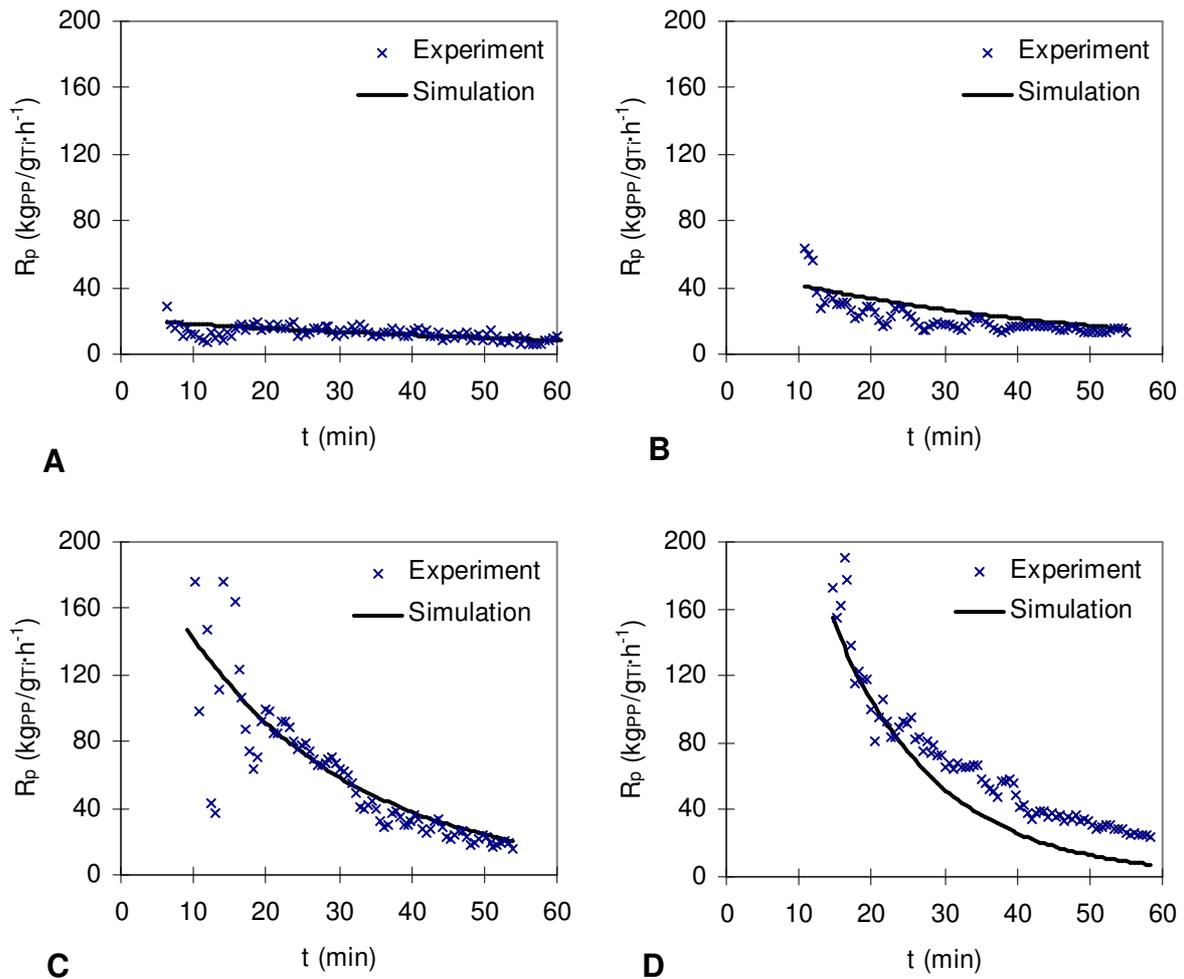


Abb. 4-43: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C, **D**=70 °C

Der Zusatz von Wasserstoff bei diesem Katalysator brachte ebenfalls eine Erhöhung der Polymerisationsaktivität, jedoch im Unterschied zu Kat.2 nur um den Faktor 2. Da keine weiteren Versuche zum Einfluss von Wasserstoff auf die Polymerisationskinetik durchgeführt wurden, können die erhaltenen Befunde nicht weiter analysiert werden. Einen Vergleich von Experiment und Simulation bei der Polymerisation mit Wasserstoff zeigt Abb. 4-44.

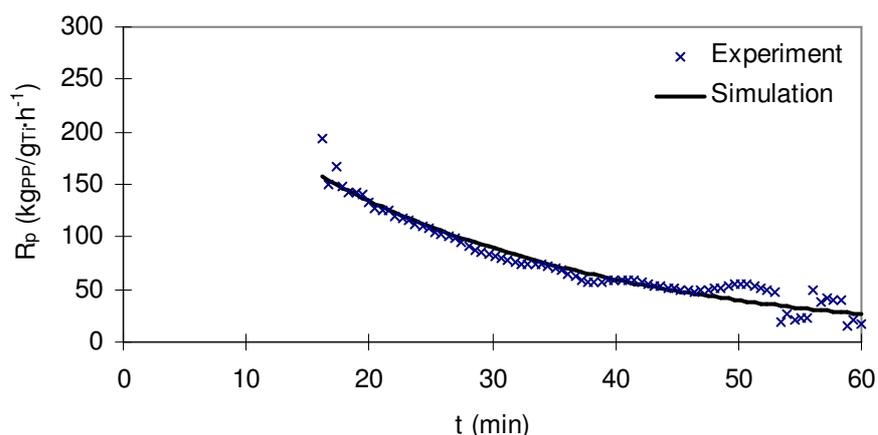


Abb. 4-44: Experimenteller und simulierter Aktivitäts-Zeit-Verlauf bei 55 °C unter Verwendung von 3,5 mol % Wasserstoff

Ob ein kinetisches Modell mit den daraus ermittelten Parametern die experimentellen Befunde realistisch wiedergeben kann, lässt sich an der Modellierung der Molmassenverteilung erkennen, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

4.4.4 Ermittlung von Molmasse und Molmassenverteilung

Die Molmasse und die Molmassenverteilung der Polymerketten spielen eine wichtige Rolle in der Polymerisation, da sie maßgeblich die Eigenschaften der Polymere beeinflussen. Experimentell werden Molmassenverteilungen mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Entsprechende Analysen wurden bei *Borealis Polymers Oy* (siehe Kap. 3.3.4, S.64) durchgeführt.

Bei Zusatz von Wasserstoff findet verstärkt Kettenübertragung statt und die Molmassenverteilungen verschieben sich hin zu kürzeren Ketten bzw. kleineren Molgewichten, dargestellt in Abb. 4-45. Ebenso führt eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur zu kleineren Molgewichten. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 4-46.

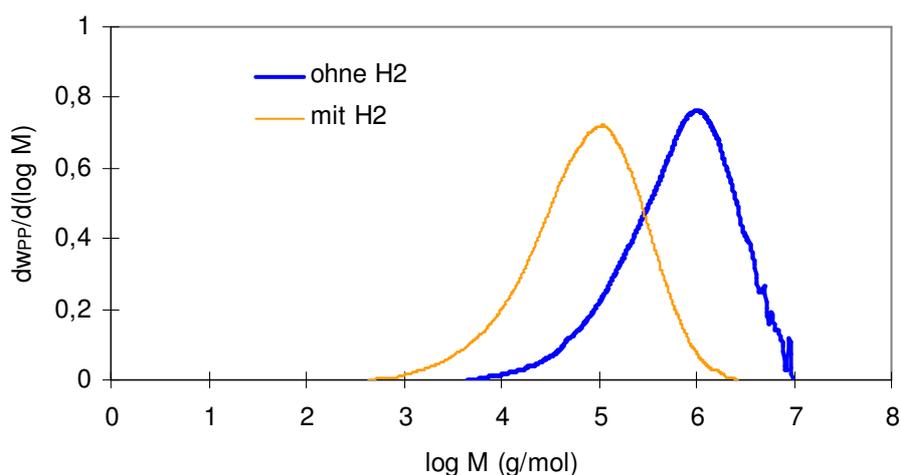


Abb. 4-45: Vergleich der Molmassenverteilung jeweils einer Polymerprobe polymerisiert mit bzw. ohne Wasserstoff (Kat.1 bei 55 °C und 1h Polymerisationszeit)

Der Grund dafür liegt in der Zunahme der Geschwindigkeit der Kettenübertragung mit zunehmender Polymerisationstemperatur. Die Temperatur hat generell gesehen auf alle Reaktionsgeschwindigkeiten einen Einfluss, d.h. mit Zunahme der Temperatur beschleunigen sich alle beteiligten Einzelreaktionen wie Kettenwachstum, Kettenübertragung und Kettenabbruch. ZECHLIN et al. ^[106] studierte zusätzlich den zeitlichen Verlauf des Molekulargewichts, mit dem Ergebnis, dass die mittlere Molmasse nach wenigen Minuten einen Maximalwert erreichte, danach abfiel und nach einer Induktions-Phase wieder anstieg.

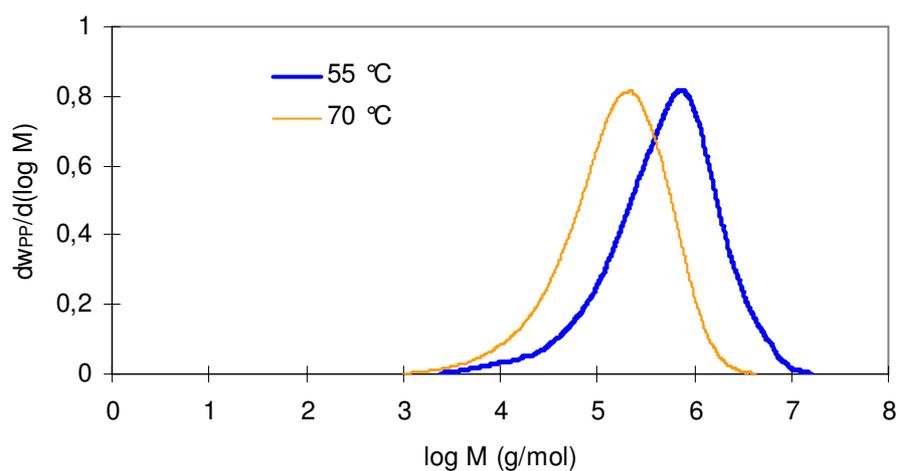


Abb. 4-46: Einfluss der Polymerisationstemperatur auf die Molmassenverteilung (jeweils 1 h polymerisiert mit Kat.4)

Der Polydispersionsindex D (M_w/M_n) liegt bei den untersuchten Proben zwischen 4 und 6. Eine Übersicht der Mittelwerte der MWD gibt Tab. 4-23.

Mögliche Einflüsse auf den Polymerisationsindex wurden nicht weiter untersucht. Eine genauere Analyse der Molmassenverteilungen erfolgt bei der Gasphasenpolymerisation, da in dem Fall mehr experimentelle Daten vorliegen.

Tab. 4-23: Übersicht der experimentell ermittelten MWD Parameter verschiedener Polymerproben (Polymerisationszeit 1 h)

Kat.	T (°C)	H ₂ (mol %)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	D
Kat.4	55	-	158	962	6,1
	70	-	61	278	4,6
Kat.1	55	-	244	1284	5,3
	55	3,5	25	154	6,1

4.4.5 Modellierung der Molmasse und Molmassenverteilung

Für die Modellierung der Molmassenverteilungen wurde das zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten verwendete kinetische Modell um die Kettenübertragung aufs Monomer erweitert. Diese ist wegen der hohen Monomerkonzentration von allen Übertragungsreaktionen am wahrscheinlichsten. Da die Molmassenverteilungen recht breit sind (Polydispersitäten zwischen 4 und 6), wurde von der Existenz mehrerer aktiver Zentren ausgegangen, wozu es in der Literatur mehrere Beispiele gibt. Unter der Annahme, dass zwei aktive Zentren von Beginn an vorliegen, modellierte MEIER et al. ^[46] die Molmassenverteilung. Mit drei aktiven Zentren arbeitete SHIMIZU et al. ^[107].

In der vorliegenden Arbeit werden beide Modelle mit zwei (Two-Site-Modell) sowie mit drei verschiedenen aktiven Zentren (Three-Site-Modell) verwendet und miteinander verglichen.

Die aktiven Zentren bilden jeweils Polymerketten unterschiedlicher Länge, was zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führt. Dazu wurden für jedes aktive Zentrum unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum und Kettentransfer angesetzt. Die verwendeten Reaktionen werden in Schema 4-1 dargestellt, wobei mit dem Index I bis III die unterschiedlichen Zentren gekennzeichnet sind.

Reaktionstyp	Reaktionsgleichung
Kettenwachstum:	$[Ti]^{I*} + M \xrightarrow{k_{p,I}} P_I^{I*}$
	$[Ti]^{II*} + M \xrightarrow{k_{p,II}} P_I^{II*}$
	$[Ti]^{III*} + M \xrightarrow{k_{p,III}} P_I^{III*}$
	$P_I^{I*} + n \cdot M \xrightarrow{k_{p,I}} P_{n+1}^{I*}$
	$P_I^{II*} + n \cdot M \xrightarrow{k_{p,II}} P_{n+1}^{II*}$
	$P_I^{III*} + n \cdot M \xrightarrow{k_{p,III}} P_{n+1}^{III*}$
Kettenübertragung:	$P_n^{I*} + M \xrightarrow{k_{tr,M,I}} M_n + P_I^{I*}$
	$P_n^{II*} + M \xrightarrow{k_{tr,M,II}} M_n + P_I^{II*}$
	$P_n^{III*} + M \xrightarrow{k_{tr,M,III}} M_n + P_I^{III*}$
Deaktivierung:	$P_n^{I*} \xrightarrow{k_{d,I}} D_n^I + P_{inaktiv}$
	$P_n^{II*} \xrightarrow{k_{d,II}} D_n^{II} + P_{inaktiv}$
	$P_n^{III*} \xrightarrow{k_{d,III}} D_n^{III} + P_{inaktiv}$

Schema 4-1: Verwendetes Modell zur Modellierung der Molmassenverteilung

Für die Modellierung der Molmassenverteilungen wurde die kommerzielle Simulationssoftware *PREDICI*[®] (CIT GmbH) eingesetzt. Über eine darin integrierte Parameterschätzung lassen sich durch Anpassung an experimentell bestimmte Molmassenverteilungen, die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten ermitteln.

Einen Vergleich von experimenteller und modellierter Molmassenverteilung zeigt Abb. 4-47. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist mit dem Three-Site-Modell schon akzeptabel aber noch nicht ideal. Die mittleren Molmassen werden durch das Modell sehr gut beschrieben, während ganz kleine bzw. sehr große Molmassen zu ungenau wiedergegeben werden. Dies wirkt sich dann verstärkt auf die Mittelwerte der Verteilung aus. Aus Sicht der Mittelwerte vermag zunächst das Two-Site-Modell die experimentellen Werte besser zu beschreiben. Die ausgeprägte Bimodalität der mit dem Two-Site-Modells modellierten Verteilung entspricht jedoch nicht dem experimentellen Befund, weshalb das Three-Site-Modell den Vorzug erhält. Die mit dem Three-Site-Modell angepassten Geschwindigkeitskonstanten enthält Tab. 4-24. Die simulierten Werte für M_n , M_w und D sowie der Vergleich mit den experimentellen Werten fasst Tab. 4-25 zusammen.

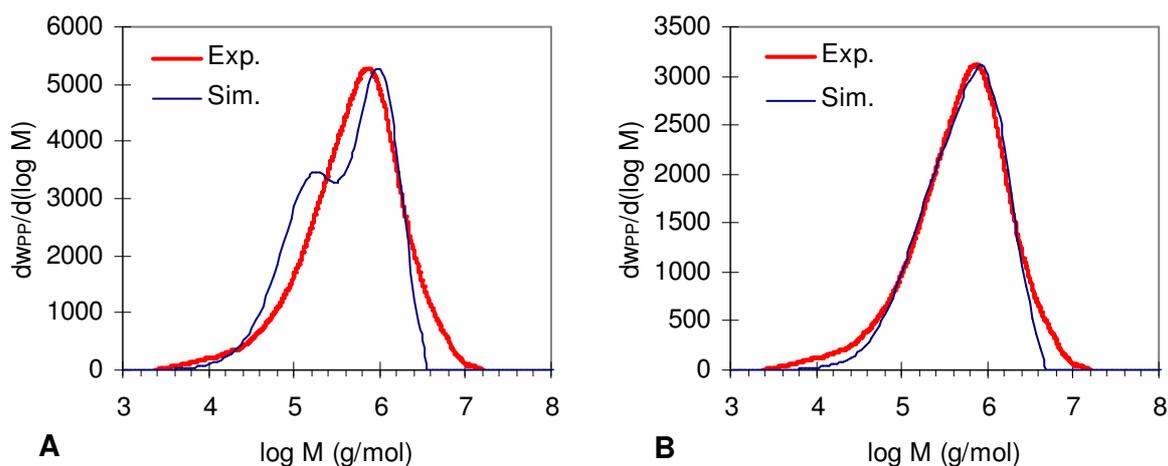


Abb. 4-47: Vergleich von experimenteller und simulierter Molmassenverteilung einer Polymerprobe hergestellt mit Kat.4 bei 55 °C und 1h Polymerisationszeit **A** = Two-Site-Modell, **B** = Three-Site-Modell

Tab. 4-24: Übersicht der Geschwindigkeitskonstanten (Kat.4, T=55 °C)

Zentrum (Typ)	k_p (l/mol·s ⁻¹)	k_{tr} (l/mol·s ⁻¹)	k_d (s ⁻¹)
I	20,6	9,70E-03	9,0E-04
II	30,8	1,69E-03	9,0E-04
III	31,1	4,18E-03	9,0E-04

Tab. 4-25: Experimentelle und simulierte MWD Parameter (Polymerisationszeit=1h)

	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
Experiment	158	962	6,1
Simulation Two-Site	157	657	4,2
Simulation Three-Site	239	800	3,3

4.4.6 Zusammenfassung der Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation

Die Grundlage für die Modellierung der Kinetik der Flüssigphasenpolymerisation bilden die aus den gemessenen Druckverlusten berechneten Aktivitäts-Zeit-Verläufe. Die Berechnung erfolgte auf Basis des Phasengleichgewichts zwischen dem flüssigen Monomer und der Aktivierungslösung deren Hauptbestandteil Pentan ist. Unter Verwendung eines einfachen kinetischen Modells, das einen Wachstumsschritt und einen Deaktivierungsschritt enthält, konnte die Polymerisation von Propylen mit allen Katalysatoren im untersuchten Temperaturbereich kinetisch gut beschrieben werden.

Die in-situ geträgerten Katalysatoren Kat.1 und Kat.2 zeigten bei einer Temperatur von 70 °C einen Abfall in der Katalysatoraktivität gegenüber der Polymerisation bei 55 °C. Ein Grund dafür wäre, dass bei hohen Temperaturen die Deaktivierung des Katalysators den Polymerisationsprozess dominieren kann. Bei den extern geträgerten Katalysatoren trat dieser Effekt im untersuchten Temperaturbereich nicht auf. Eine Übersicht der *Arrhenius*-Parameter aller Katalysatoren enthält Tab. 4-26.

Tab. 4-26: Übersicht der *Arrhenius*-Parameter der untersuchten Katalysatoren im Temperaturbereich von 25–55 °C (bei Kat.3 und Kat.4 bis 70 °C)

	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
Kat.1	76 ± 3	1,9E+13	52 ± 3	1,6E+05
Kat.2	83 ± 4	1,6E+14	21 ± 1	1,7E+00
Kat.3	65 ± 3	6,2E+10	9 ± 1	8,5E-03
Kat.4	83 ± 4	3,3E+14	29 ± 1	2,9E+01

Die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsrate konnte für die beiden in-situ geträgerten Katalysatoren gut erfasst werden. Die Aktivierungsenergien für das Wachstum der in-situ geträgerten Katalysatoren sind im Rahmen ihrer Fehlergrenzen nur geringfügig verschieden. Der niedrigere Wert beim SiO₂-geträgertem Kat.3 kann auf eine langsamere Fragmentierung des Katalysators zurückgeführt werden, wodurch weniger aktive Zentren zur Verfügung stehen.

Die Unterschiede in den Aktivierungsenergien für die Deaktivierung sind jedoch ausgeprägter Natur. Der niedrigste Wert für die Aktivierungsenergie der Deaktivierungsreaktion für Kat.3 kann mit der sukzessiven Freisetzung aktiver Zentren aufgrund einer langsameren Fragmentierung erklärt werden, da dies der Deaktivierung entgegengewirkt.

Bei Kat.1 könnte die Fragmentierung demnach am schnellsten sein, das heißt die anfängliche Zahl aktiver Zentren ist am größten und damit sind auch mehr Zentren einer möglichen Deaktivierung ausgesetzt. Die starke Deaktivierung verringert somit stark die Aktivität des Katalysators.

Bei der Polymerisation unter Zusatz von Wasserstoff wurde eine Erhöhung der Aktivität um den Faktor 2 bis 5 erzielt. Die Molmassenverteilungen nahmen entsprechend aufgrund einer verstärkten Kettenübertragung wie erwartet ab. Die Experimente mit Verwendung von Wasserstoff dienten in erster Linie als Vergleich zur Polymerisation unter industriellen Bedingungen. Eine detailliertere Studie zum Einfluss von Wasserstoff auf die Polymerisation und die Produkteigenschaften konnte aufgrund der begrenzten Kapazität des Minireaktors nicht durchgeführt werden. Einige Studien zum Einfluss von Wasserstoff liefern z.B. HAN-ADEBEKUN et al. ^[26], PATER et al. ^[99] und AL-HAJ ALI et.al ^[108]. In einer aktuellen Doktorarbeit wurde von TUPE ^[109] die Polymerisation von flüssigen Propylen in einem Rohrreaktor kinetisch untersucht.

4.5 Ermittlung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation

Nachfolgend werden die verschiedenen eingesetzten Katalysatoren hinsichtlich ihrer Kinetik bei der Polymerisation in der Gasphase untersucht. Dazu wurden Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Propylendrücken durchgeführt.

Fast alle in diesem Kapitel ausgewerteten Experimente wurden in Gegenwart der Aktivierungslösung durchgeführt (siehe Kap. 3.1.5, S.59). Daher taucht dies nicht gesondert als Index in Abbildungen und Tabellen auf. Lediglich mit Katalysator 1 wurden in einer ersten Versuchsreihe zu Beginn dieser Arbeit, Polymerisationen ohne Anwesenheit der Aktivierungslösung sowie ohne Zusatz eines externen Donors durchgeführt. Diese Experimente sind dann als solche gekennzeichnet und werden als Vergleich zum Standardexperiment ausführlich im Kap. 4.5.2.2 behandelt.

Wie bei der gesamten Flüssigphasenpolymerisation wurde hier zuerst mit Pentan als Hauptbestandteil der Aktivierungslösung gearbeitet. Aufgrund der großen Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks, der zu unterschiedlichen Partialdrücken an Propylen führte (bei gleichem Gesamtdruck), sowie der sehr niedrigen Siedetemperatur wurde das Pentan in einigen Versuchsreihen durch Heptan ersetzt. Da es quantitativ keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit gab, wird das verwendete Lösungsmittel nicht gesondert erwähnt.

Die Bestimmung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation gestaltet sich einfacher als bei der Flüssigphasenpolymerisation, denn es wird der direkt mittels Massendurchflussmessern aufgezeichnete Verbrauch an Monomer ausgewertet. In der Abb. 4-48 sind für ein Polymerisationsexperiment die zeitlichen Verläufe von Volumenstrom und Gesamtvolumenverbrauch dargestellt.

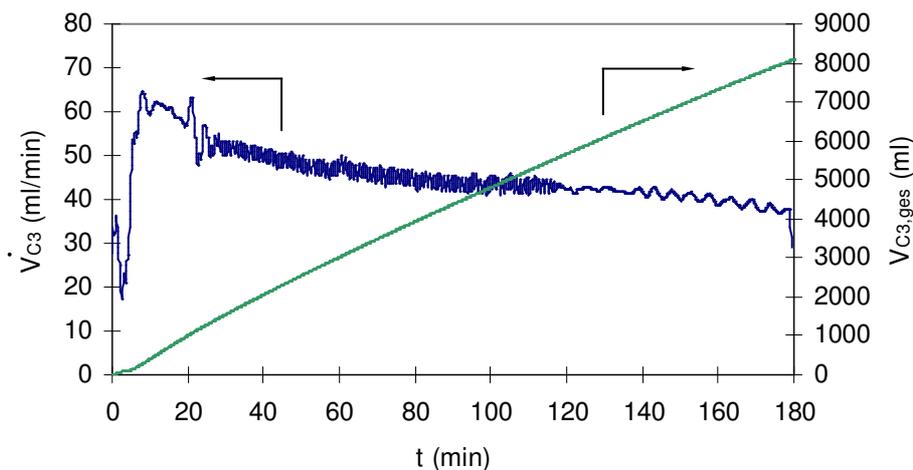


Abb. 4-48: Gemessener zeitlicher Verlauf von Volumenstrom und Gesamtvolumenverbrauch an Propylen während der Polymerisation mit Kat.4 bei 55 °C und 5 bar

Zur weiteren Auswertung wird das zeitlich verbrauchte Volumen des Monomers in eine Masse umgerechnet, die analog der gebildeten Menge an Polymer entspricht. Wird die Polymermenge auf die eingesetzte Menge Titan normiert, ergibt sich die Polymerisationsrate R_p ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$) wie folgt:

$$R_{p,t} = \frac{(V_{t2} - V_{t1}) \cdot K_{App.}}{(t_2 - t_1) \cdot m_{Ti}} \quad (4.32)$$

Darin ist $K_{App.}$ eine Apparatekonstante, mit der das verbrauchte Volumen in die Masse umgerechnet wird. Die Massendurchflussmesser wurden vor Auslieferung auf das verwendete Propylen kalibriert, woraus sich eine Konstante von $K_{App.} = 1,8 \text{ mg/ml}$ ergab.

Um eine Vergleichbarkeit der Polymerisationsraten mit denen der Flüssigphasenpolymerisation zu ermöglichen, wurde auf eine teilweise übliche Normierung bezüglich des Monomerdrucks verzichtet.

4.5.1 Ermittlung der zeitlichen Verläufe der Polymerisationsrate

In Abb. 4-49 werden stellvertretend für eine ganze Reihe von Polymerisationsexperimenten, mit anwesender Aktivierungslösung, zwei zeitliche Verläufe der Polymerisationsrate sowie der zugehörigen Polymerisationstemperatur dargestellt. Die ab und zu auftretenden Schwankungen in der Aufzeichnung des Volumenstroms beeinträchtigen jedoch keineswegs die Auswertung. Eine gute Temperaturkontrolle im Reaktor ($\Delta T \leq 1\%$) ermöglicht eine unproblematische Auswertung der Polymerisationskinetik.

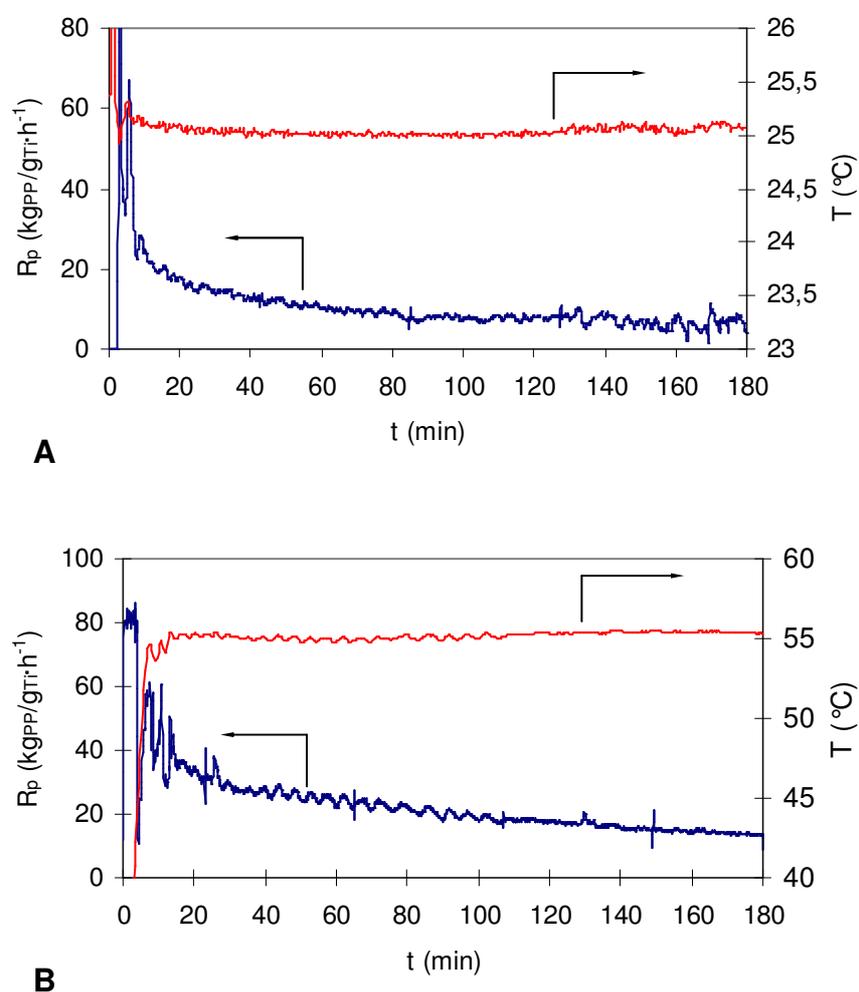


Abb. 4-49: Aufgezeichnete zeitliche Verläufe von Polymerisationsrate und Polymerisationstemperatur für die Polymerisation mit Kat.1 bei jeweils 10 bar Propylen **A** bei 25°C , **B** bei 55°C .

Die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente wird in Abb. 4-50 anhand dreier Versuche, polymerisiert bei 25 °C und 5 bar, veranschaulicht.

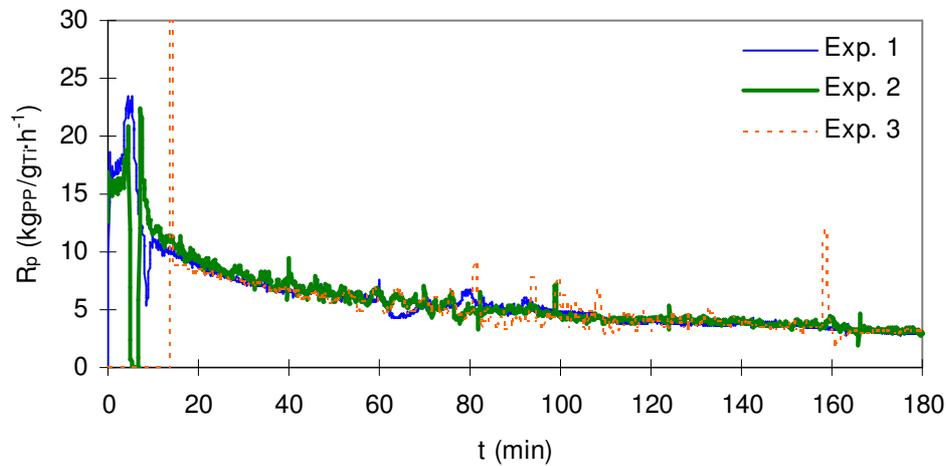


Abb. 4-50: Zeitliche Verläufe der Polymerisationsrate für die Polymerisation mit Kat. 4 bei 25 °C und 5 bar Propylen

Wie bei der Flüssigphasenpolymerisation fällt die Polymerisationsrate in der Regel stetig exponentiell ab. Eine Aktivierungsphase ist nicht erkennbar oder wird durch den Aufheizprozess überlagert. Für Kat.1 wurde jedoch in einer ersten Versuchsreihe die Polymerisation nach Erreichen der Polymerisationstemperatur gestartet, wobei ebenfalls keine Aktivierungsphase vorhanden war.

4.5.2 Modellierung der Kinetik

4.5.2.1 Formulierung des kinetischen Modells

Das zur Ermittlung der Polymerisationskinetik verwendete Modell, beschrieben in Kapitel 2.1, besteht, wie auch bei der Flüssigphasenpolymerisation, aus zwei Schritten, einem Wachstumsschritt sowie einem Deaktivierungsschritt. Ein Aktivierungsschritt wurde ebenfalls nicht berücksichtigt, da der Katalysator voraktiviert eingesetzt wurde und nach Ende der Aufheizphase ein stetiger Abfall der Polymerisationsrate beobachtet wurde (siehe Abb. 4-49). Ebenso entfällt der Kettenübertragungsschritt, da er keinen Einfluss auf die Anzahl der aktiven Zentren hat. Zur besseren Übersicht werden die Gleichungen des kinetischen Modells, die formell dem der Flüssigphasenpolymerisation entsprechen, noch mal aufgeführt. Für den Wachstumsschritt gilt:

$$R_p(t) = \frac{3,6 \cdot k_p \cdot c_{C_3} \cdot n^*(t) \cdot M_{C_3}}{m_{Ti}} \quad (2.3)$$

$$k_p = k_{p,\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,p}}{RT}\right)} \quad (2.4)$$

mit k_p = Wachstumskonstante ($l/mol \cdot s^{-1}$), $k_{p,\infty}$ = Stoßfaktor ($l/mol \cdot s^{-1}$), $E_{A,p}$ = Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion (J/mol), c_{C_3} = Konzentration an Monomer im Polymer (mol/l) und n^* = Anzahl aktiver Zentren (mol) sind. Die Änderung der Anzahl aktiver Zentren durch Deaktivierungsvorgänge wird mit Gleichung (2.5) beschrieben.

$$\frac{dn^*}{dt} = -k_d (n^*)^v \quad (2.5)$$

$$k_d = k_{d,\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,d}}{RT}\right)} \quad (2.6)$$

Darin ist k_d = Deaktivierungskonstante, v = Reaktionsordnung der Deaktivierung und $E_{A,d}$ = Aktivierungsenergie der Deaktivierung (J/mol).

Nach Zusammenfassen der Gleichungen (2.3) und (2.5) ergibt sich folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{dR_p}{dt} = -K_D \cdot R_p^v \cdot \left(\frac{3,6 \cdot c_{C_3} \cdot M_{C_3}}{m_{Ti}} \right)^{1-v} \quad (2.8)$$

$$K_D = \frac{k_d}{k_p^{v-1}} \quad (2.9)$$

Die Integration des Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes Gl.(2.8) ergibt dann:

$$R_p(t) = \left(R_{p,0}^{1-v} + (v-1) \cdot K_D \cdot \left(\frac{3,6 \cdot c_{C_3} \cdot M_{C_3}}{m_{Ti}} \right)^{1-v} \cdot t \right)^{\frac{1}{1-v}} \quad \text{für } v > 1 \quad (2.12)$$

Da die Anpassung der zeitlichen Verläufe der Polymerisationsrate mit einer Deaktivierung erster Ordnung nur unzureichend war, wurde die Reaktionsordnung der Deaktivierung variiert. Ein Beispiel für die Anpassung eines experimentell bestimmten Aktivitäts-Zeit-Verlaufs mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die Deaktivierung zeigt Abb. 4-51.

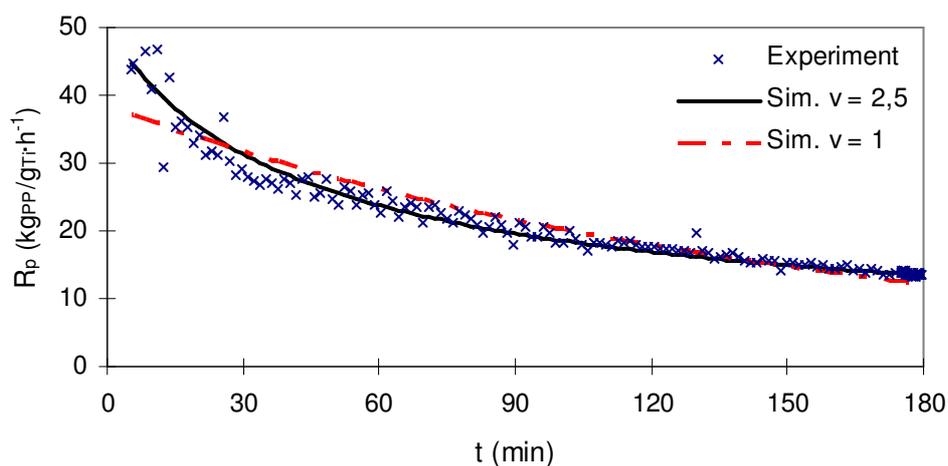


Abb. 4-51: Vergleich der Anpassung eines experimentell bestimmten Aktivitäts-Zeit-Verlaufs mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die Deaktivierung (Polymerisation mit Kat.1 bei 55 °C und 10 bar)

Als optimalen Wert für die Anpassung der Polymerisationsrate sämtlicher Versuchsreihen wurde eine Reaktionsordnung von 2,5 ermittelt^[110]. In der Literatur wird mehrfach mit Reaktionsordnungen $\nu > 1$ für die Deaktivierung modelliert.

So verwendet BROCKMEIER et al.^[111] für die Propylenpolymerisation im Slurry-Reaktor eine Reaktionsordnung für die Deaktivierung von 1,5. Von einer Deaktivierung zweiter Ordnung wird z.B. bei SUZUKI et al.^[112], bei DOI et al.^[113] sowie bei JACOBSON et al.^[65] berichtet. Eine Reaktionsordnung von $\nu = 2,3$ gibt GIANINNI^[114] an.

Hierbei muss jedoch hervorgehoben werden, dass eine Reaktionsordnung von z.B. $\nu = 2$ nicht einer bimolekularen Reaktion entspricht, sondern der Wert lediglich als ein empirischer Parameter betrachtet werden muss, der die unterschiedlichen Einflüsse auf die Deaktivierung mathematisch erfassen kann.

Die analytische Lösung für eine Reaktionsordnung $\nu = 2,5$ gemäß Gl.(2.12) besitzt demnach als Parameter, $R_{p,0}$ als Anfangspolymerisationsrate ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$) und K_D ($\text{s}^{0,5}\cdot\text{l}^{-0,5}$). Aus der anfänglichen Polymerisationsrate $R_{p,0}$ wird nach Gl. (2.3) mit $t = 0$ die Wachstumskonstante k_p ($\text{l}/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) berechnet und nach *Arrhenius* gemäß Gl. (4.24) und (4.25) ausgewertet.

$$\frac{R_{p,0} \cdot m_{\text{Ti}}}{3,6 \cdot n_0^* \cdot c_{\text{C}_3} \cdot M_{\text{C}_3}} = k_{p,\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,p}}{RT}\right) \quad (4.24)$$

Logarithmieren liefert dann:

$$\ln\left(\frac{R_{p,0} \cdot m_{\text{Ti}}}{3,6 \cdot n_0^* \cdot c_{\text{C}_3} \cdot M_{\text{C}_3}}\right) = \ln k_{p,\infty} - \frac{E_{A,p}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.25)$$

Die Monomerkonzentration c_{C_3} im amorphen Polymer wird dabei nach Gl. (2.118) unter Einbeziehung der *Arrhenius*-Abhängigkeit der *Henry*-Konstante H^* berechnet (siehe Kap. 4.3, S.90).

$$c_{\text{C}_3} \equiv c_{\text{C}_3}^{eq} = H^* p_{\text{C}_3} \quad (2.118)$$

Eine Übersicht der berechneten Propylenkonzentration im amorphen Polymer in Abhängigkeit von Druck und Temperatur enthält Tab. 4-27.

Tab. 4-27: Gleichgewichtskonzentration von Propylen im amorphen Polymer in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

T (°C)	c _{C3} (mol/l)	
	5 bar	10 bar
25	0,84	1,68
35	0,67	1,34
45	0,54	1,09
55	0,45	0,90
70	0,34	0,68

Aus der Definition von K_D nach Gl. (2.9) leitet sich für die Deaktivierung nach *Arrhenius* folgender Ausdruck ab:

$$K_D = \frac{k_{d,\infty}}{(k_{p,\infty})^{v-1}} \cdot \exp\left((v-1)\frac{E_{A,p}}{RT} - \frac{E_{A,d}}{RT}\right) \quad (4.33)$$

Die Linearisierung ergibt dann:

$$\ln K_D = \ln\left(\frac{k_{d,\infty}}{(k_{p,\infty})^{v-1}}\right) + \frac{(v-1)E_{A,p} - E_{A,d}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.34)$$

Aus der Kenntnis der *Arrhenius*-Parameter für die Wachstumsreaktion lassen sich dann die Parameter für die Deaktivierung berechnen.

4.5.2.2 Polymerisationskinetik mit Katalysator 1

Mit dem zuvor beschriebenen kinetischen Modell wurden die experimentell bestimmten zeitlichen Verläufe der Polymerisationsrate angepasst, um die kinetischen Parameter zu ermitteln.

Hierbei soll noch einmal erwähnt werden, dass für die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten von einer maximal möglichen Anzahl aktiver Zentren zu Beginn der Polymerisation ausgegangen wurde. Dies ist zwar wenig wahrscheinlich, doch wurden experimentell keine Untersuchungen zur Bestimmung der Anzahl aktiver Zentren durchgeführt. In der Literatur findet man für verschiedene Katalysatoren durchaus verschiedene Werte.

So wurden bei TAIT et al. ^[115] für verschiedene Ziegler-Natta-Katalysatoren (MgCl_2 -ID- TiCl_4 -TEA-ED) die Anzahl aktiver Zentren mittels ^{14}CO und $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ bestimmt. Die Werte lagen dabei zwischen 8 und 22 %mol/mol_{Ti}, abhängig vom Katalysator. Darüber hinaus blieb die Zahl der aktiven Zentren über eine Polymerisationszeit von 2 h mehr oder weniger konstant.

In einer anderen Arbeit ^[55] wurden Werte zwischen 0,5 und 11 %mol für verschiedene Katalysatoren ermittelt. Da die Anzahl aktiver Zentren mathematisch gesehen einen Faktor darstellt, würden sich lediglich die Absolutwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ändern jedoch nicht die Aktivierungsenergien.

In Abb. 4-52 sind zwei Anpassungen an experimentell bei unterschiedlichen Monomerdrücken gemessenen Aktivitäts-Zeit-Verläufen dargestellt. Die Anpassungen beschreiben die experimentellen Daten sehr gut. Die daraus für verschiedene Polymerisationstemperaturen erhaltenen kinetischen Parameter fasst Tab. 4-28 zusammen.

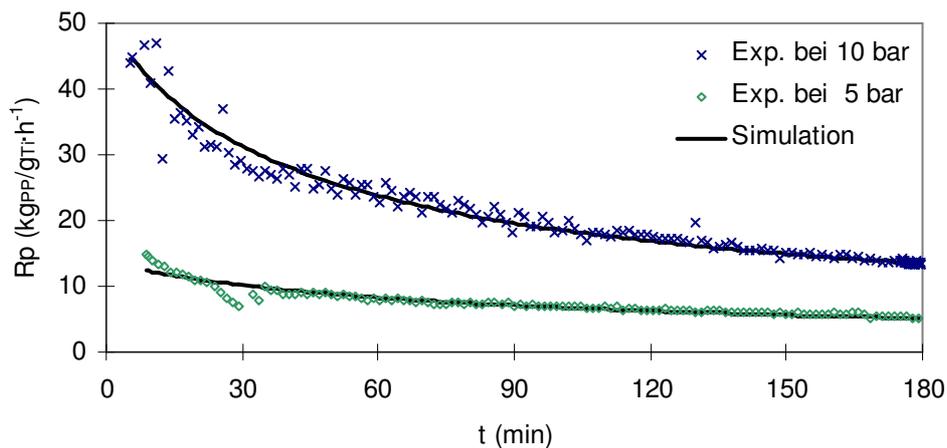


Abb. 4-52: Experimenteller und simulierter Aktivitäts-Zeit-Verlauf für die Polymerisation bei 55 C° und 5 bzw. 10 bar Propylen

Tab. 4-28: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)		K_D (s ^{0,5} ·l ^{0,5})	
	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar
25	8,6	32,0	2084	2733
35	11,0	50,5	749	843
45	-	37,8	-	643
55	13,7	50,1	345	258
70	5,3	18,5	1030	338

Beim Betrachten der Parameter fällt auf, dass für die Experimente bei 10 bar die Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit etwa viermal so groß ist als bei 5 bar. Da sich bei einer Erhöhung des Drucks von 5 auf 10 bar die Konzentration im Polymer lediglich verdoppelt, sollte sich das auch im Ergebnis der Polymerisationsrate widerspiegeln.

Der Unterschied kann an einer höheren Anzahl aktiver Zentren im Anfangsbereich der Polymerisation bei 10 bar liegen. Als Grund dafür käme eine schnellere Fragmentierung des Katalysators, verbunden mit einer Erhöhung der zugänglichen Zentren, in Frage, die durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit ausgelöst wird. Dieser Effekt relativiert sich jedoch über die Polymerisationszeit, so dass die Unterschiede der mittleren Polymerisationsgeschwindigkeiten bei 5 und 10 bar sich dem Faktor zwei nähern (vgl. Tab. 4-3, S.70). Aufgrund der schnelleren Polymerisation bei 10 bar könnten die aktiven Zentren zusätzlich vor Deaktivierungsvorgängen, verursacht durch Fremdstoffe, besser geschützt werden.

Aus den durch Anpassung erhaltenen Parametern wurden dann nach *Arrhenius* die Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren bestimmt, wobei die Parameter bei 70 °C davon ausgenommen wurden. Die *Arrhenius*-Diagramme zeigt Abb. 4-53 und die daraus ermittelten kinetischen Parameter enthält Tab. 4-29.

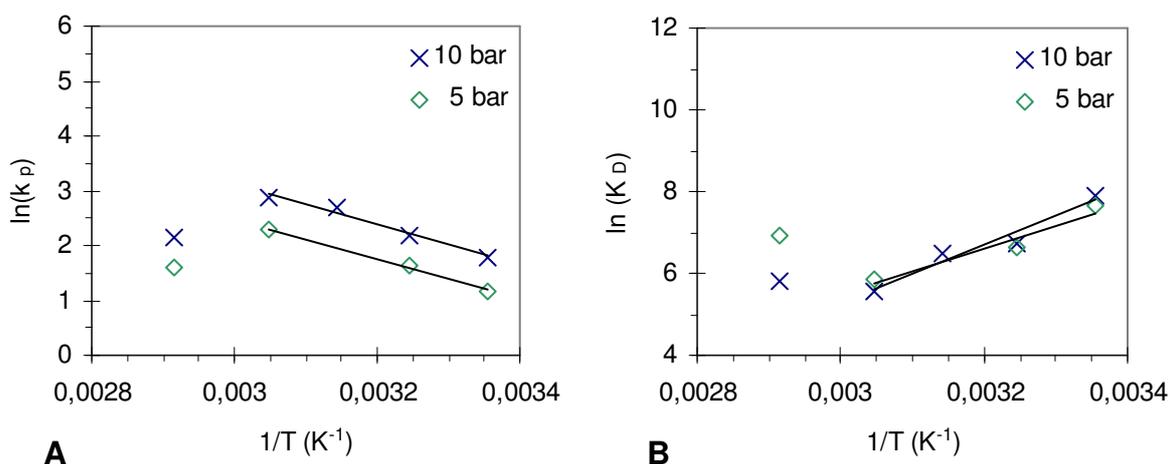


Abb. 4-53: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und des Faktors K_D (B) nach *Arrhenius* für verschiedene Propylendrucke

Tab. 4-29: Ermittelte *Arrhenius*-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–55 °C

p_{C_3} (bar)	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
5	29 ± 2	4,6E+05	-3 ± 2	3,4E+03
10	30 ± 2	1,3E+06	-14 ± 2	1,2E+02

Die ermittelten Aktivierungsenergien für das Kettenwachstum sind mit 30 kJ/mol wesentlich kleiner als bei der Flüssigphasenpolymerisation mit 76 kJ/mol. Zum einen ist die Aktivität in der Gasphasenpolymerisation geringer und zum anderen kann durch die Anwesenheit der Aktivierungslösung eine Reaktivierung inaktiver Zentren erfolgen. Zwar ist auch während der Flüssigphasenpolymerisation die Aktivierungslösung anwesend, doch diese wird durch das flüssige Propylen so stark verdünnt, dass eine Reaktivierung wenig wahrscheinlich ist. Bei einem Blick auf Tab. 4-29 fallen jedoch die negativen Aktivierungsenergien der Deaktivierung auf. Numerisch beschreiben die Werte lediglich den experimentell beobachteten Effekt, dass mit zunehmender Temperatur die Deaktivierung abnimmt.

Dies steht jedoch im Widerspruch zur Tatsache, dass die Deaktivierung mit zunehmender Temperatur zunehmen sollte. Die effektiv negative Aktivierungsenergie steht daher nicht für die Deaktivierung allein, sondern ist die Summe mehrerer ablaufender Teilprozesse. In diesem Fall kann eine Reaktivierung durch die anwesende Aktivierungslösung der Deaktivierung entgegenwirken. Beide Prozesse haben für sich genommen positive Aktivierungsenergien. Wirken sie nun gegensätzlich, kann die resultierende Differenz der Aktivierungsenergien negativ oder positiv werden, je nach dem welcher Prozess dominiert. Wenn wie im vorliegenden Fall die Reaktivierung dominiert, würde aus der Differenz der Aktivierungsenergien für die Einzelprozesse ein negativer Wert resultieren.

Dieses Phänomen kann auch bei anderen katalysierten Reaktionen auftreten, wenn z.B. eine chemische Reaktion mit der Adsorption eines Reaktanden konkurriert. Je nach dem welcher Prozess in dem Fall geschwindigkeitsbestimmend ist, können effektiv gesehen positive oder negative Aktivierungsenergien auftreten.

Da die Deaktivierungsenergie für die Polymerisation mit Kat.1 bei 10 bar einen kleineren Wert verglichen mit 5 bar zeigt (Tab. 4-29), muss entweder der Temperatureinfluss auf die Reaktivierung stärker ausgeprägt oder dementsprechend auf die Deaktivierung schwächer ausgeprägt sein.

Für eine schwächere Deaktivierung mit zunehmender Temperatur würde ein schnellerer Aufbau einer „schützenden“ Polymerschicht um das aktive Zentrum herum sprechen. Bezogen auf die gleiche Polymerisationstemperatur, verdeutlichen jedoch die Anpassungen bei unterschiedlichen Drücken eine stärkere Deaktivierung bei 10 bar als bei 5 bar (siehe Abb. 4-54.). Nimmt jedoch der Einfluss der Temperatur auf die Deaktivierung ab, wird die Aktivierungsenergie der Deaktivierung kleiner und somit verringert sich dementsprechend die effektive Aktivierungsenergie.

Es ist daher wichtig die Aktivierungsenergien immer auf den Einfluss der Temperatur zu beziehen. Je höher der Einfluss der Temperatur, desto größer werden die Werte für die Aktivierungsenergien. Vergleicht man jedoch zwei verschiedene Reaktionen bei der gleichen Temperatur, besitzt die Aktivierungsenergie allein keine Aussagekraft.

Zu erwähnen sei noch, dass die absolut zum Zahlenwert der Aktivierungsenergie der Deaktivierung große Fehlergrenze, aus dem Fehler der Aktivierungsenergie des Wachstums gemäß der Fehlerfortpflanzung resultiert (vgl. Gl. (4.34), S. 139).

Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit den *Arrhenius*-Parametern, dargestellt in Abb. 4-54, lässt für beide Drücke eine gute Übereinstimmung erkennen. Das kinetische Modell ist daher gut für die Beschreibung der Gasphasenpolymerisation mit Kat.1 geeignet.

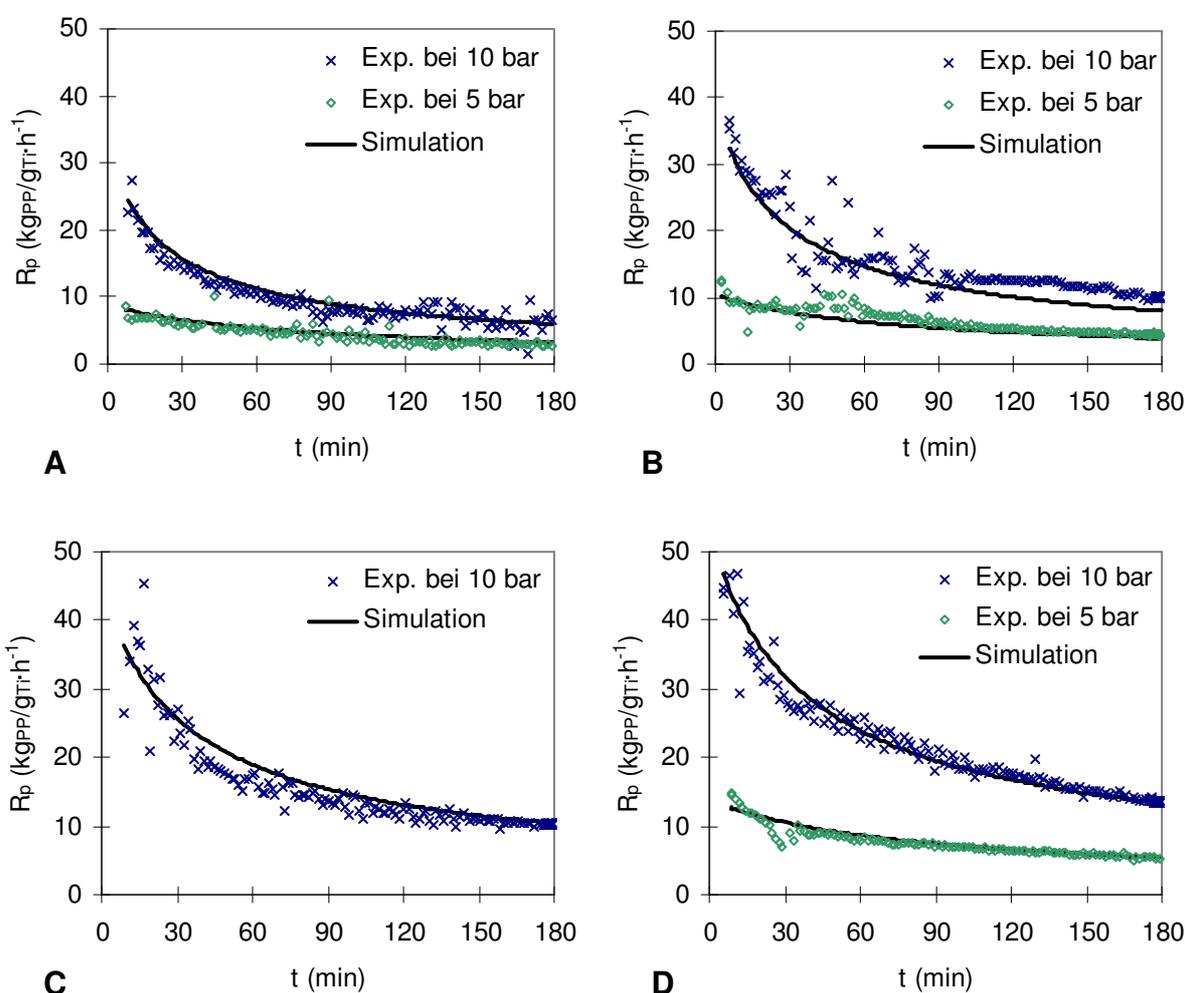


Abb. 4-54: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten. Polymerisation bei 5 bzw. 10 bar Propylen und **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=45 °C, **D**=55 °C

Polymerisation mit Kat.1 ohne Aktivierungslösung

Dass die Aktivierungslösung die Kinetik beeinflusst, zeigt ein Vergleich mit Experimenten, die ohne Anwesenheit der Aktivierungslösung durchgeführt wurden. Diese Versuchsdurchführung stammt aus der Anfangsphase der vorliegenden Arbeit und wurde aus mehreren Gründen nicht weiter verfolgt. Zum einen entsprach die Durchführung nicht dem Patent^[88] und zum anderen bildete sich bei Abwesenheit der Aktivierungslösung nur dann Polymer, wenn die Aktivierung des Katalysators zuvor ohne Donor erfolgte (vgl. Tab. 4-1, S.67). Der Donor ist jedoch für die Polymereigenschaften von großer Bedeutung, was in Kap. 2.1.1 beschrieben wird. Die Versuche ohne Anwesenheit der Aktivierungslösung wurden außerdem bei der jeweiligen Polymerisationstemperatur gestartet, d.h. es fand keine Pre-Polymerisation statt.

Die Modellierung der Kinetik für die Gasphasenpolymerisation ohne Aktivierungslösung konnte wie bei der Flüssigphasenpolymerisation mit einer Reaktionsordnung von $\nu = 1$ für die Deaktivierung durchgeführt werden. Darin lässt sich der Unterschied zur Gasphasenpolymerisation mit anwesender Aktivierungslösung erkennen, die mit $\nu = 2,5$ für die Deaktivierung beschrieben werden musste. Ein Beispiel für eine Anpassung an einen experimentellen Geschwindigkeits-Zeit-Verlauf gibt Abb. 4-55.

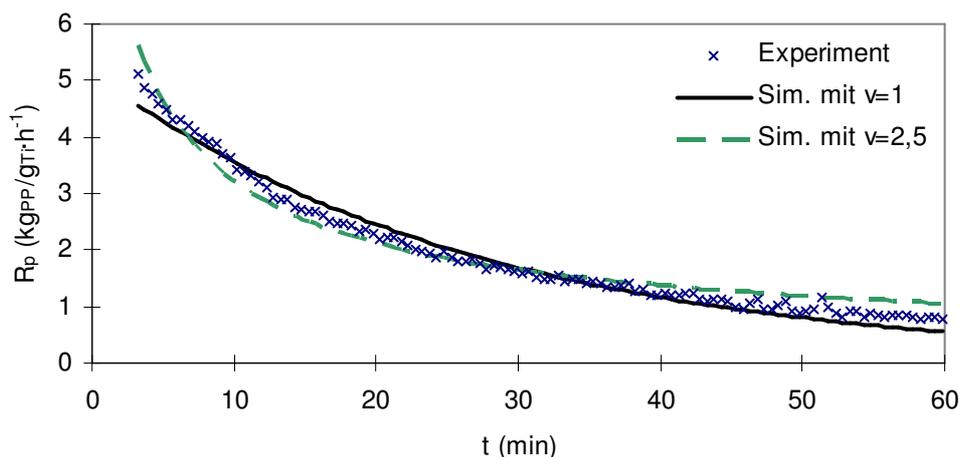


Abb. 4-55: Vergleich von Experiment und Simulation mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die Polymerisation mit Kat.1 ohne Aktivierungslösung bei 55 °C und 5 bar.

Als Vergleich wird darin die Anpassung für eine Reaktionsordnung von $\nu = 2,5$ gegenüber gestellt. Die zeitlichen Verläufe des Volumenverbrauchs nahmen kontinuierlich ab.

Eine wie bei Metallocenen vorhandene Aktivierungsphase trat nicht auf. Hauptgrund dafür ist jedoch der voraktivierte Katalysator der außerdem schnell fragmentiert.

Die angepassten temperaturabhängigen Parameter fasst Tab. 4-30 zusammen. Die Arrhenius-Auswertung wird in Abb. 4-56 dargestellt und die ermittelten Parameter enthält Tab. 4-31.

Tab. 4-30: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen (polymerisiert ohne Aktivierungslösung bei 5 bar Propylen)

T (°C)	R_{p0} ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{T}}\cdot\text{h}^{-1}$)	k_d (1/s)	k_p ($\text{l}/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
25	2,18	1,46E-04	0,82
35	3,13	1,19E-04	1,48
55	5,16	6,20E-04	3,66
70	5,33	1,17E-03	4,97

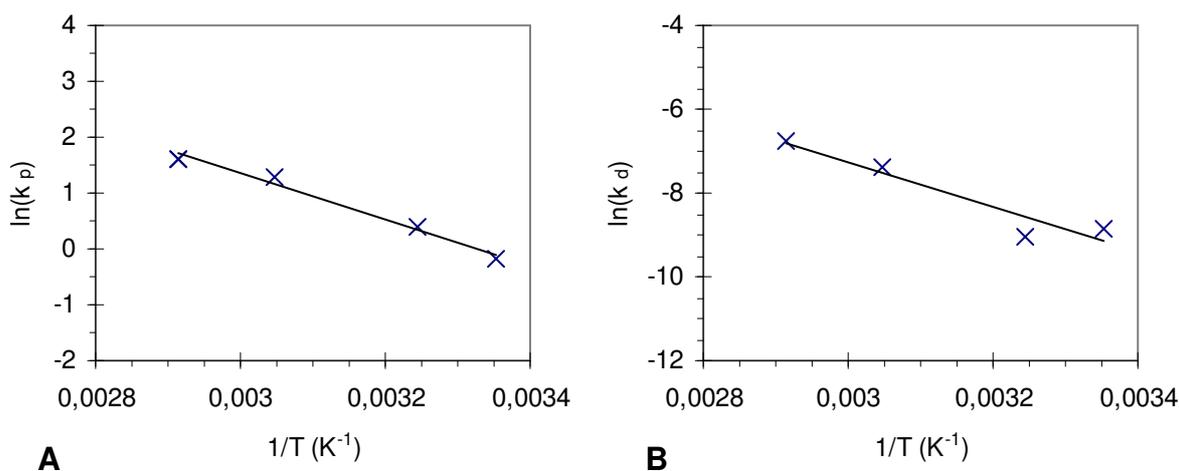


Abb. 4-56: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und der Deaktivierungskonstante (B) nach Arrhenius

Tab. 4-31: Ermittelte Arrhenius-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–70 °C

$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ ($\text{l}/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
35 ± 3	$9,72\text{E}+05$	45 ± 3	$7,15\text{E}+03$

Die Aktivierungsenergie des Wachstums liegt mit 35 kJ/mol knapp über dem Wert der Gasphasenpolymerisation mit Aktivierungslösung.

Die Aktivierungsenergie der Deaktivierung ist mit 45 kJ/mol etwas kleiner als bei der Flüssigphasenpolymerisation, aber deutlich größer als bei der Gasphasenpolymerisation mit Aktivierungslösung (-3 kJ/mol). In erster Linie ist das auf eine fehlende Reaktivierung durch Abwesenheit der Aktivierungslösung zurückzuführen.

Die mit den *Arrhenius*-Parametern angepassten experimentellen Geschwindigkeitsverläufe zeigt Abb. 4-57. Das kinetische Modell liefert mit den *Arrhenius*-Parametern durchaus akzeptable Ergebnisse

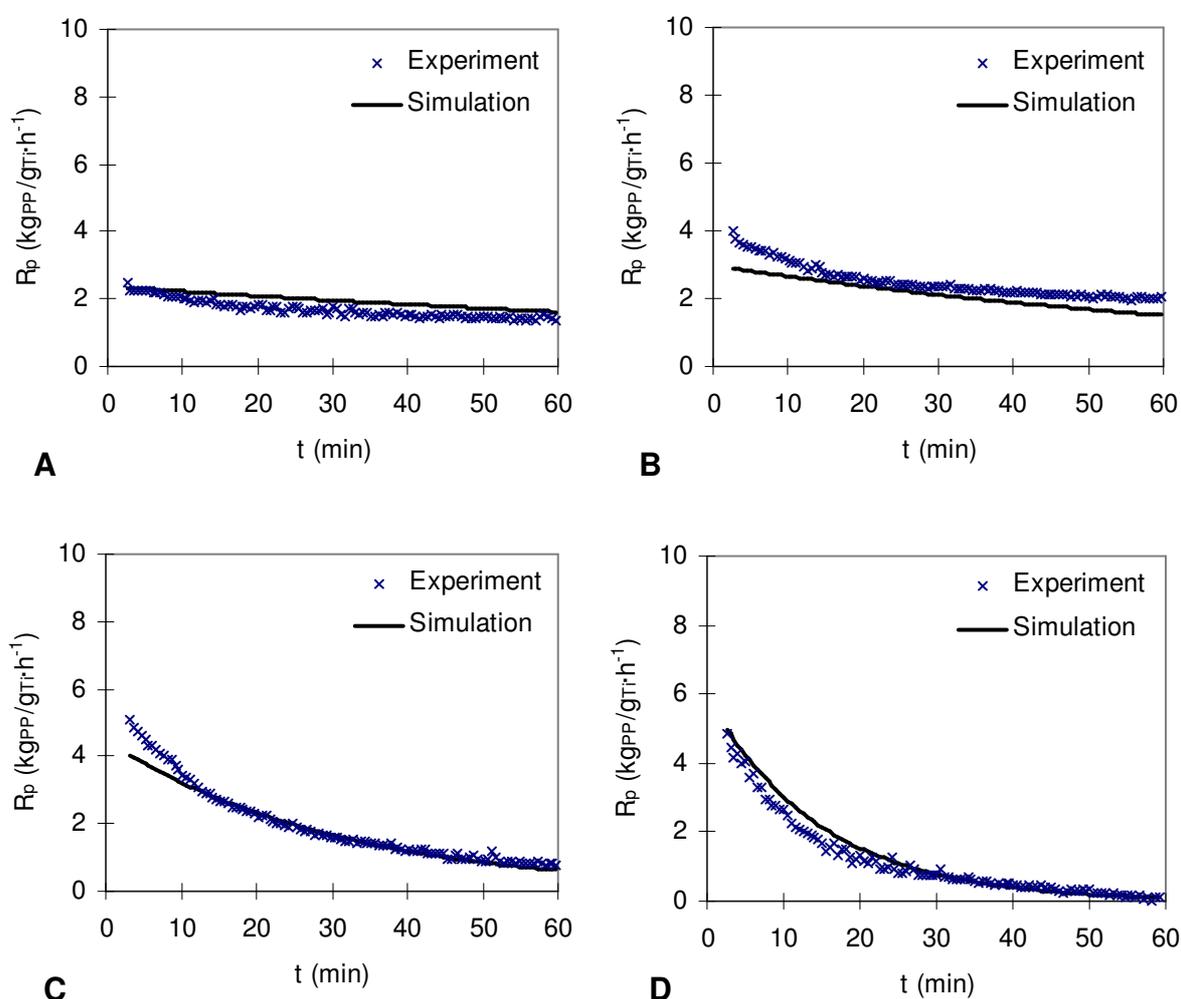


Abb. 4-57: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten. Polymerisation bei 5 bar Propylen und **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C, **D**=70 °C

4.5.2.3 Polymerisationskinetik mit Katalysator 2

Im Folgenden werden wieder ausschließlich Polymerisationen in Anwesenheit der Aktivierungslösung betrachtet. Alle Experimente wurden mit dem gleichen kinetischen Modell ($\nu = 2,5$ für die Deaktivierung) bezüglich der Kinetik modelliert.

In Abb. 4-58 sind zwei Anpassungen an experimentelle Aktivitäts-Zeit-Verläufe dargestellt, deren Parameter Tab. 4-32 enthält. Wie zuvor bei der Flüssigphasenpolymerisation beschrieben wurde, nimmt die mittlere Polymerisationsrate bei 70 °C gegenüber 55 °C ab. In diesem Fall dominiert ebenfalls die Deaktivierung den Polymerisationsprozess.

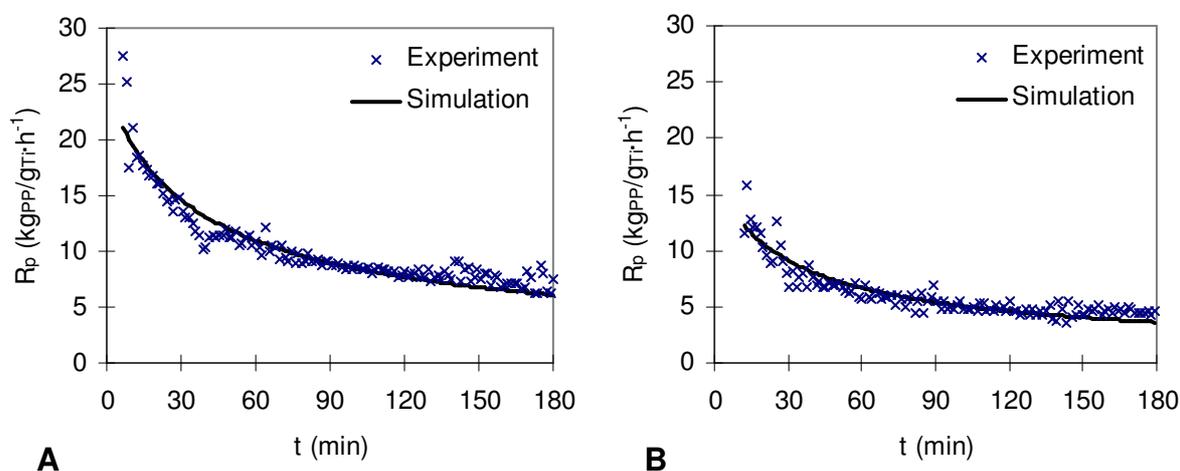


Abb. 4-58: Experimenteller und simulierter Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verlauf der Polymerisation bei 10 bar sowie **A** = 55 °C bzw. **B** = 70 °C

Tab. 4-32: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)		K_D (s ^{0.5} ·l ^{-0.5})	
	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar
25	4,7	16,7	9712	9456
35	5,3	19,7	4245	4925
55	8,3	24,5	1493	1083
70	4,2	16,7	4973	1616

Wie bei Kat.1 sind die Unterschiede zwischen der Polymerisation bei 5 und bei 10 bar bezüglich der Anfangspolymerisationsrate groß.

Ein möglicher Grund wäre, wie zuvor bei Kat.1 beschrieben, ebenfalls eine höhere Anzahl aktiver Zentren in der Anfangsphase der Polymerisation bei 10 bar aufgrund einer schnelleren Fragmentierung zu Beginn der Reaktion.

Die *Arrhenius*-Auswertung, dargestellt in Abb. 4-59, ergibt im Rahmen der Fehlergrenzen keine Unterschiede zum ersten Katalysator, was auch aufgrund der fast gleichen Zusammensetzung sowie gleichen Synthesemethode zu erwarten war. Die zugehörigen Parameter enthält Tab. 4-33.

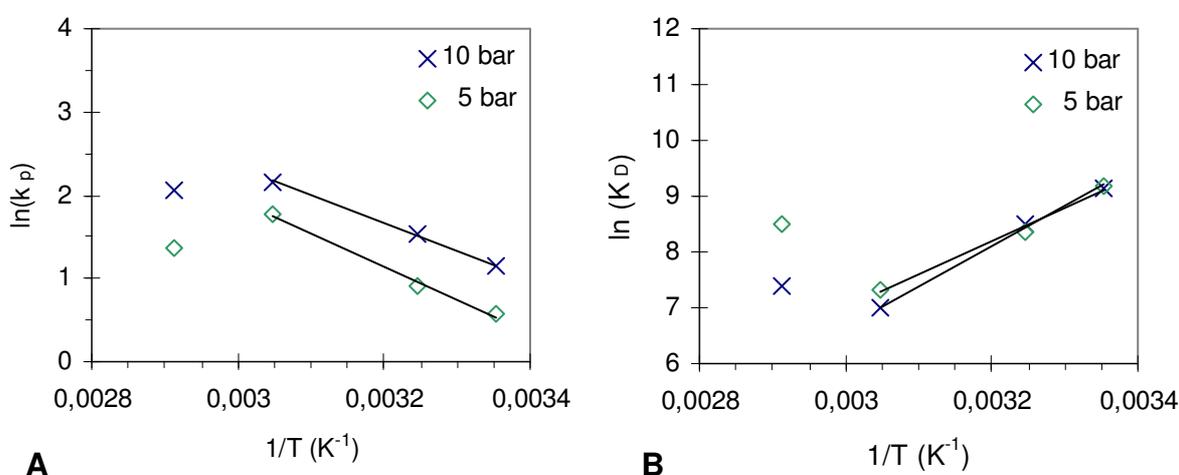


Abb. 4-59: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und des Faktors K_D (B) nach *Arrhenius* für verschiedene Propylendrucke

Tab. 4-33: Ermittelte *Arrhenius*-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–55 °C

p_{C_3} (bar)	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
5	33 ± 2	1,1E+06	-0,2 ± 2	1,9E+04
10	28 ± 2	2,2E+05	-18 ± 2	4,2E+01

Die Beschreibung der Kinetik der in-situ geträgerten Katalysatoren in der Gasphasenpolymerisation gelingt mit dem einfachen kinetischen Ansatz ganz gut. Die nahezu gleiche Kinetik der fast identischen Katalysatoren, die sich lediglich im Ti- und Mg-Gehalt unterscheiden, ist in der Auswertung der Experimente besser erkennbar als bei der Flüssigphasenpolymerisation.

Trotzdem können scheinbar selbst kleine Unterschiede die Morphologie des Polymers beeinflussen, was in den Kapiteln 4.2.2 - 4.2.5 (S.74 ff) gezeigt wurde.

Zur Vollständigkeit werden in Abb. 4-60 die Simulationen für Kat.2 den experimentellen Aktivitäts-Zeit-Verläufen gegenübergestellt.

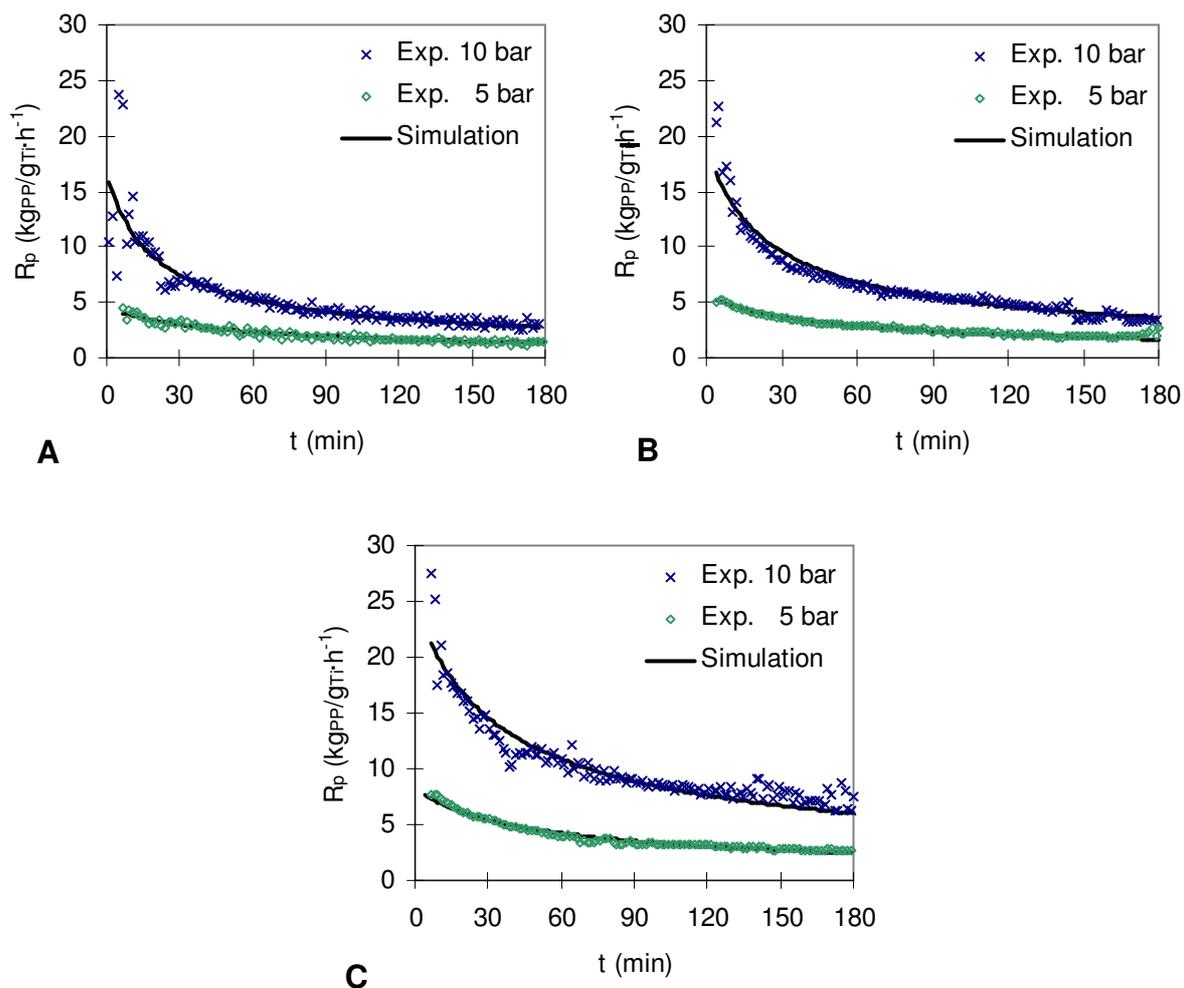


Abb. 4-60: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der Arrhenius-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten. Polymerisation bei 5 bzw. 10 bar Propylen und **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C

4.5.2.4 Polymerisationskinetik mit Katalysator 3

Der auf Silica-geträgerte Katalysator wurde nur bei 10 bar untersucht, da die Polymerisationsrate bei 5 bar zu gering für eine sinnvolle kinetische Auswertung war. Jeweils zwei Experimente bei 55 und 70 °C mit zugehöriger Anpassung werden in Abb. 4-61 dargestellt. Die temperaturabhängigen Anpassungsparameter enthält Tab. 4-34.

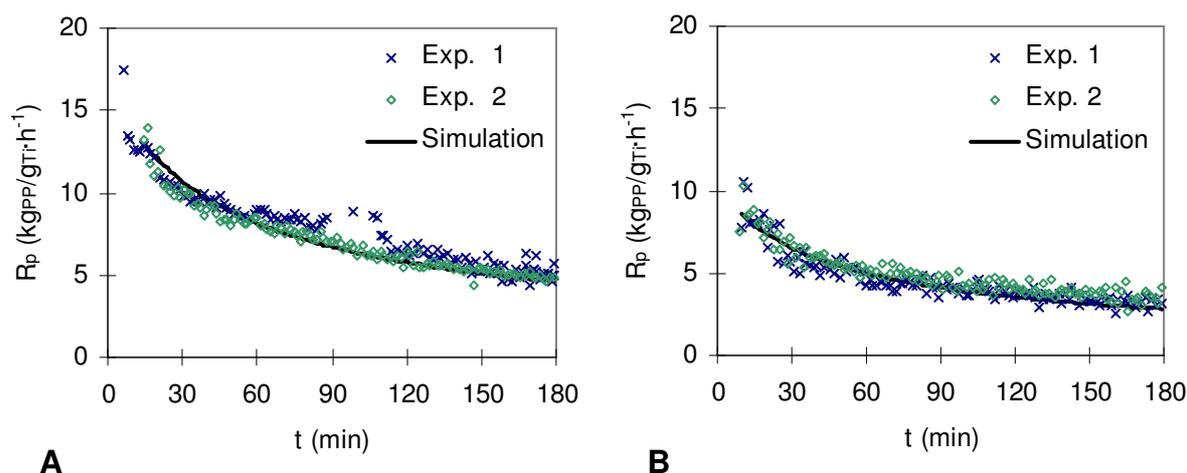


Abb. 4-61: Experimenteller und simulierter Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verlauf bei 10 bar Propylen und **A** = 55 °C, **B** = 70 °C

Tab. 4-34: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T (°C)	R_{p0} ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}}\cdot\text{h}^{-1}$)	K_D ($\text{s}^{0,5}\cdot\text{l}^{0,5}$)
25	4,2	1,5E+04
35	9,9	8,2E+03
45	23,2	1,6E+03
55	14,9	1,5E+03
70	10,3	2,3E+03

Die *Arrhenius*-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten, dargestellt in Abb. 4-62, lässt deutliche Abweichungen erkennen. Die Wachstumsgeschwindigkeit reduziert sich bereits bei einer Polymerisationstemperatur von 55 °C. Aufgrund der geringen Polymerisationsgeschwindigkeit kann eine Stofftransporthemmung, bei der das Monomer schneller abreagiert als es ans aktive Zentrum diffundiert, ausgeschlossen werden.

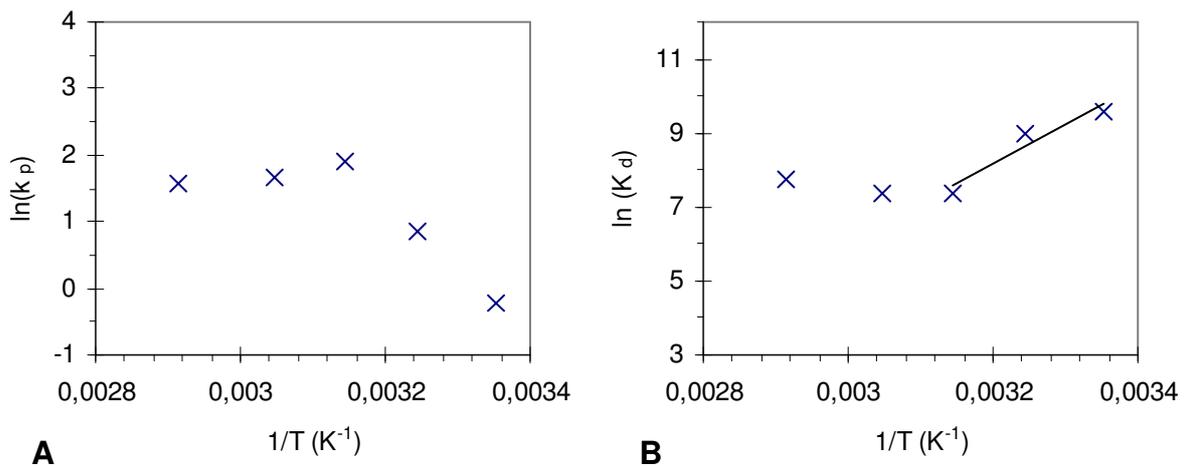


Abb. 4-62: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und des Faktors K_D (B) nach Arrhenius

Der Grund muss in einer stärkeren Zunahme der Deaktivierung mit steigender Temperatur liegen, die selbst durch die anwesende Aktivierungslösung nicht reduziert werden kann. Die Aktivierungslösung kann jedoch auch zu einer Überreduktion des Titans führen, womit der Katalysator seine Aktivität nach und nach verliert. Dies ist plausibel, da die Anzahl aktiver Zentren zu Beginn der Polymerisation wegen der langsameren Fragmentierung geringer ist.

Durch den großen Überschuss von Aluminium zu Titan von 250:1 können die Ti-Ionen durch Überreduktion deaktiviert werden. Da die Fragmentierung mit steigender Temperatur zunimmt und damit mehr neue Zentren freigesetzt werden, die polymerisieren können, ist die Aktivierungsenergie des Wachstums mit 84 kJ/mol (bei Nichtberücksichtigung der Werte ab 55 °C) bedeutend größer als bei den in-situ geträgerten Katalysatoren. Die vollständigen Arrhenius-Parameter enthält Tab. 4-35.

Tab. 4-35: Ermittelte Arrhenius-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–45 °C

p_{C_3} (bar)	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
10	84 ± 3	4,4E+14	40 ± 2	1,1E+11

Mit dem gleichen Argument kann auch die Aktivierungsenergie der Deaktivierung, die ebenfalls wesentlich größer als bei den in-situ geträgerten Katalysatoren ist, erklärt werden.

Die Anpassungen mit den *Arrhenius*-Parametern zeigt mit guter Übereinstimmung Abb. 4-63.

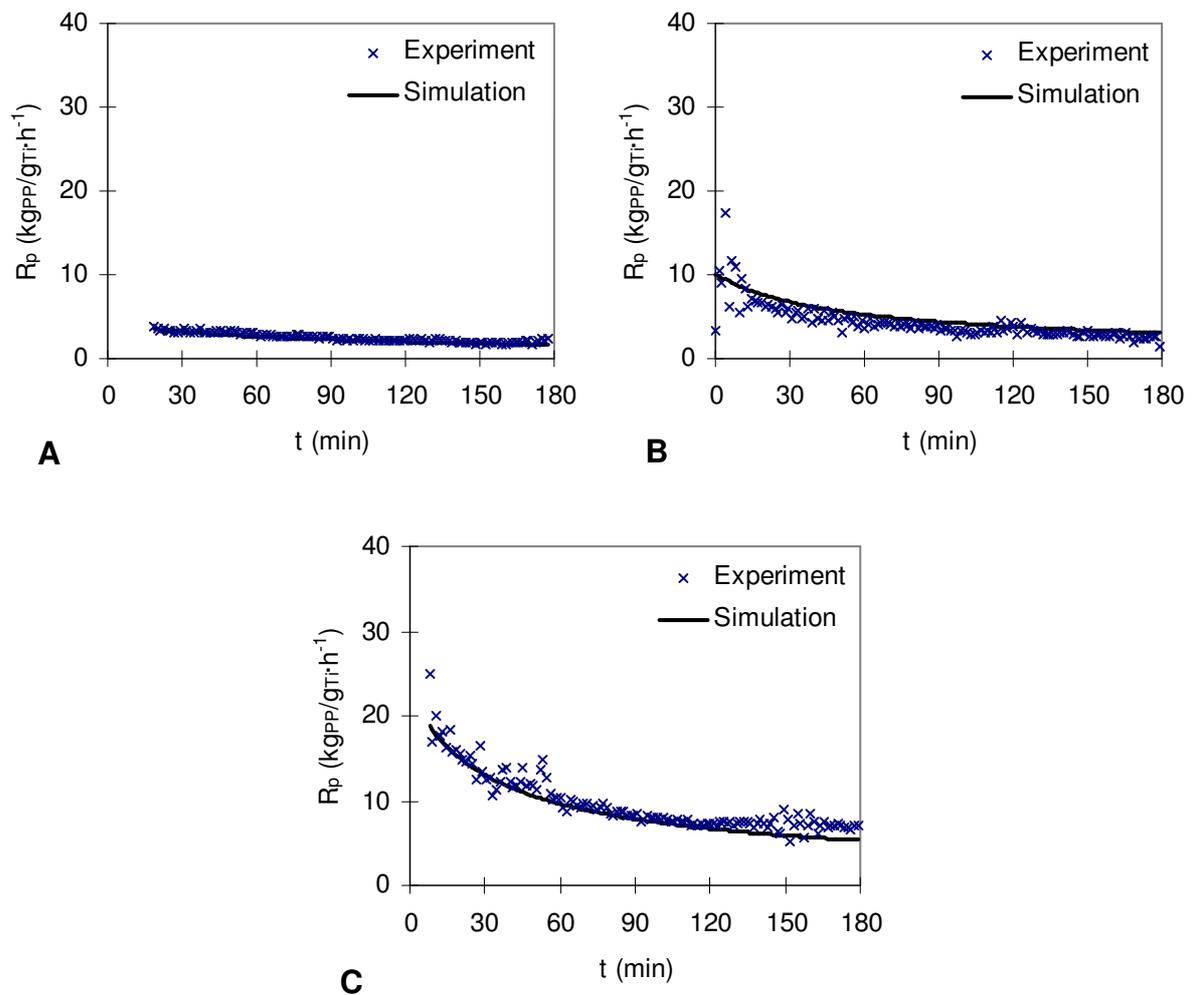


Abb. 4-63: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation bei 10 bar Propylen und **A**= 25°C , **B**= 35°C , **C**= 45°C

4.5.2.5 Polymerisationskinetik mit Katalysator 4

Nachfolgend wird die Kinetik der Gasphasenpolymerisation mit dem extern auf MgCl_2 geträgerten Katalysator analysiert. Für jeweils zwei Versuche bei verschiedenen Temperaturen werden in Abb. 4-64 die experimentellen Verläufe den angepassten Verläufen gegenübergestellt. Die Polymerisation bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ und 10 bar musste bereits nach ca. zwei Stunden wegen Ausschöpfung der maximalen Reaktorkapazität abgebrochen werden. Die aus der Anpassung erhaltenen Parameter enthält Tab. 4-36.

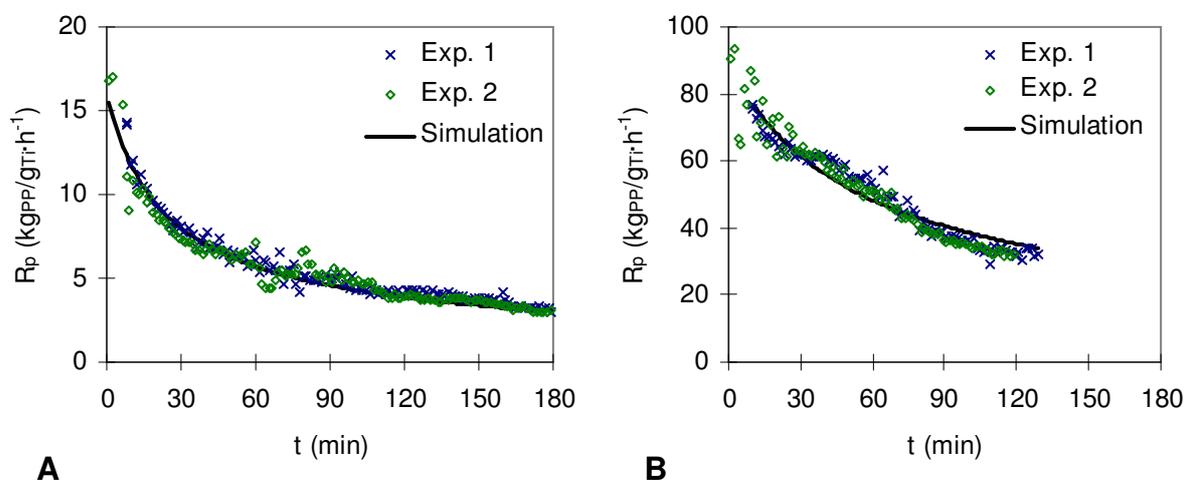


Abb. 4-64: Experimenteller und simulierter Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verlauf **A** =5 bar und $25\text{ }^\circ\text{C}$, **B** = 10 bar und $70\text{ }^\circ\text{C}$ (Polymerisation wegen Überfüllung vorher abgebrochen)

Tab. 4-36: Durch Anpassung ermittelte Parameter für verschiedene Temperaturen

T ($^\circ\text{C}$)	R_{p0} ($\text{kgPP/gTi}\cdot\text{h}^{-1}$)		K_D ($\text{s}^{0.5}\cdot\text{l}^{0.5}$)	
	5 bar	10 bar	5 bar	10 bar
25	16,5	27,4	2560	4262
35	23,0	41,9	1202	1040
45	-	35,7	-	322
55	20,5	63,0	70	137
70	17,5	89,5	181	62

Wie schon bei der Flüssigphasenpolymerisation zeigt dieser Katalysator bei 10 bar einen kontinuierlichen Anstieg der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit für den untersuchten Temperaturbereich bis einschließlich $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Die zugehörige *Arrhenius*-Auswertung zeigt Abb. 4-65. Die ermittelten kinetischen Parameter sind in Tab. 4-37 zusammengefasst.

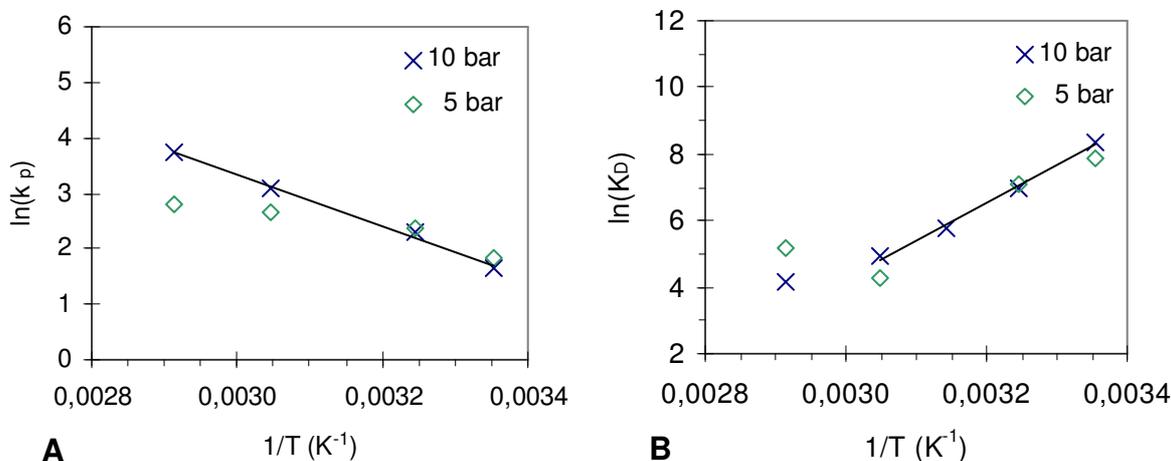


Abb. 4-65: Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstante (A) und des Faktors K_D (B) nach *Arrhenius*

Tab. 4-37: Ermittelte *Arrhenius*-Parameter für Kettenwachstum und Deaktivierung im Temperaturbereich von 25–55 °C (für k_p bei 5 bar nur bis 35 °C und für k_p bei 10 bar bis 70 °C)

p_{C_3} (bar)	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
5	42 ± 3	1,5E+08	2 ± 4	8,3E+04
10	39 ± 3	3,1E+07	-36 ± 4	4,6E+00

Im *Arrhenius*-Diagramm Abb. 4-65 A ist für die Polymerisation bei 5 bar eine Abweichung vom linearen Verhalten, ähnlich wie zuvor beim Kat. 3 beschrieben, zu erkennen. Aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit wäre hier eine Diffusionslimitierung zumindest wahrscheinlicher als im Fall der Polymerisation mit Kat.3.

Die Aktivierungsenergie des Wachstums liegt etwas höher als bei den in-situ geträgerten Katalysatoren (30 kJ/mol). Eine ähnlich gute Anpassung mit den *Arrhenius*-Parametern zeigt Abb. 4-66.

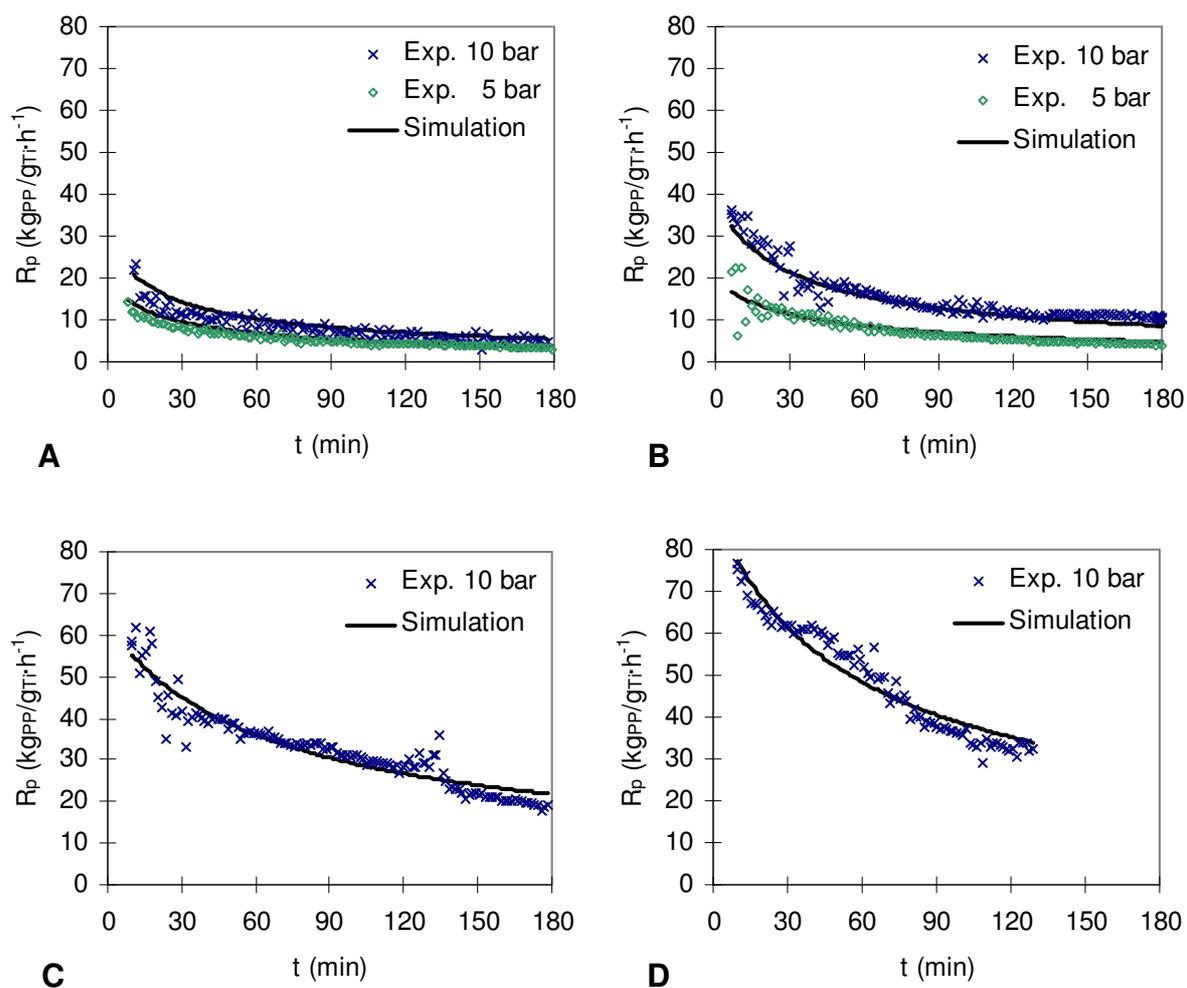


Abb. 4-66: Vergleich von Experiment und Simulation unter Verwendung der *Arrhenius*-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten. Polymerisation bei teilweise verschiedenen Propylendrücken **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C, **D**=70 °C

4.5.3 Ermittlung von Molmasse und Molmassenverteilung

Bei der Gasphasenpolymerisation wurde für die Katalysatoren Kat.1 und Kat.4 der Einfluss der Polymerisationstemperatur und des Propylendrucks auf die Molmassenverteilung untersucht. Beide Einflüsse zeigt Abb. 4-67. Darin ist eine Verschiebung der Molmassenverteilung zu kürzeren Ketten mit steigender Temperatur bzw. abnehmendem Druck zu erkennen. Der Temperatureinfluss deckt sich mit dem bereits bei der Flüssigphasenpolymerisation beschriebenen Befund. Die zugehörigen Mittelwerte der Molmassenverteilungen werden in Tab. 4-38 zusammengefasst.

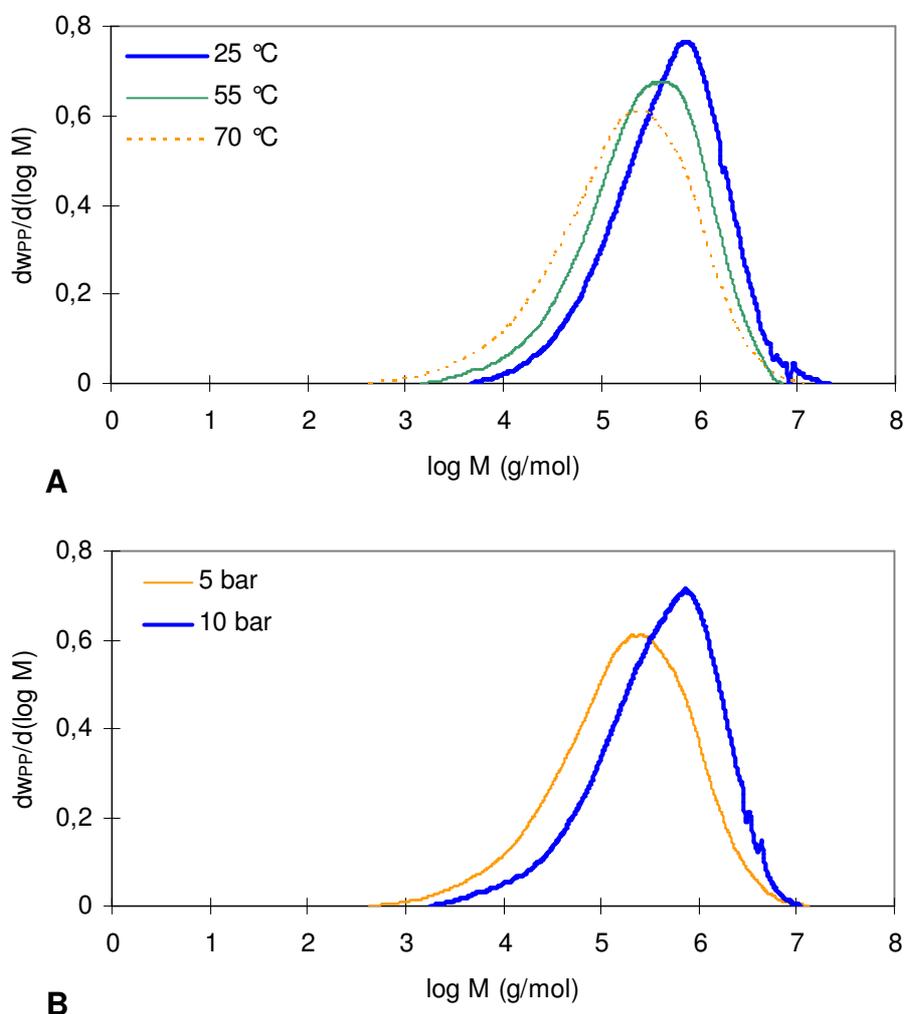


Abb. 4-67: Einfluss **A** der Polymerisationstemperatur und **B** des Propylendrucks auf die Molmassenverteilung (jeweils 3h polymerisiert mit Kat.1)

Tab. 4-38: Übersicht der experimentell ermittelten MWD Parameter verschiedener Polymerproben (Polymerisationszeit jeweils 3h)

Kat.	T (°C)	p _{C3} (bar)	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	D
Kat.1	25	5	183	934	5,1
"	35	5	174	1082	6,2
"	55	5	88	576	6,6
"	70	5	40	453	11,4
"	70	10	108	797	7,4
Kat.4	25	5	206	991	4,8
"	35	5	190	899	4,7
"	55	5	90	594	6,6
"	35	10	234	1210	5,2
"	70	10	186	849	4,6

Der Polydispersionsindex liegt mit einer Ausnahme zwischen 4,6 und 7,4 und damit im selben Bereich wie bei der Flüssigphasenpolymerisation (vgl. Tab. 4-23, S.127). Somit hat der Polymerisationsprozess selbst keinen Einfluss auf die Breite der Molmassenverteilung. Der Polymerisationsdruck übt ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die Breite der Verteilung aus. Die Polymerisationstemperatur zeigt für Polymerisationen mit 5 bar Propylen einen Trend zu einem höheren Polydispersionsindex mit steigender Polymerisationstemperatur. Bei der Polymerisation mit Kat.4 bei 10 bar ist der Trend leicht umgekehrt. Da nur zwei Messungen vorliegen, kann keine Fehlerbetrachtung durchgeführt werden.

Prinzipiell ließen sich für beide Phänomene mögliche Erklärungen finden, wenn die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder die Struktur der aktiven Zentren betrachtet werden würde. Zu dem bei 5 bar beobachteten Trend des Polymerisationsindex könnte eine Kombination der Einflüsse von Temperatur sowie Kettenlänge auf die Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum und Kettenübertragung führen. Die würde die Variabilität der Kettenlängenverteilung erhöhen und damit die Molmassenverteilung verbreitern.

4.5.4 Modellierung von Molmasse und Molmassenverteilung

Für die Modellierung der Molmasse wurde das kinetische Modell um die Kettenübertragung erweitert. Wie zuvor bei der Flüssigphasenpolymerisation beschrieben, wurde die Modellierung mit drei aktiven Zentren (Three-Site-Modell) durchgeführt (vgl. 4.4.5, S.127). Die Reaktionsgleichungen sind die gleichen wie in Schema 4-1 (S. 128) gezeigt, nur dass die Deaktivierung mit einer Reaktionsordnung von 2,5 eingeht. Den Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt für zwei Polymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen Abb. 4-68.

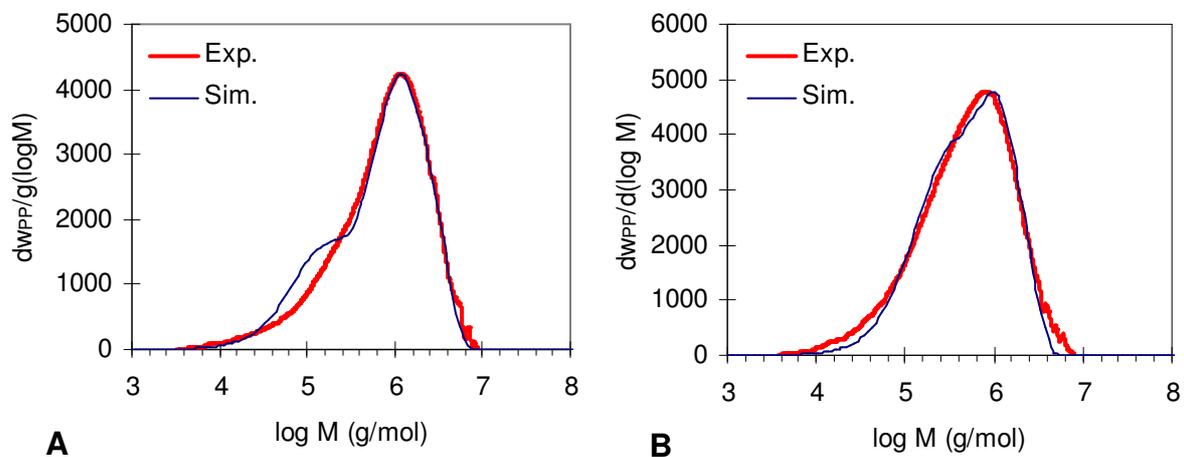


Abb. 4-68: Vergleich von experimenteller und simulierter Molmassenverteilung einer Polymerprobe hergestellt mit Kat.4 bei **A** = 35 °C und **B** = 70 °C sowie jeweils 3 h Polymerisationszeit

Das Three-Site-Modell kann die experimentell bestimmten Molmassenverteilungen gut wiedergeben, auch wenn ein Ansatz von Bimodalität in der simulierten Verteilung zu erkennen ist. Die aus der Parameterschätzung resultierenden Geschwindigkeitskonstanten enthält Tab. 4-39, wobei die Deaktivierung in allen Fällen als gleich angenommen wurde. Die entsprechenden GPC-Parameter sowie der Vergleich mit den experimentellen Werten enthält Tab. 4-40.

Bezogen auf die Mittelwerte der Molmassenverteilung konnte der Versuch bei 35 °C besser angepasst werden als der Versuch bei 70°C. Wenn man den möglichen Fehlerbereich bei der experimentellen Bestimmung der Molmassenverteilung berücksichtigt, liefert die Simulation mit dem gewählten kinetischen Modell eine akzeptable Übereinstimmung.

Tab. 4-39: Übersicht der Geschwindigkeitskonstanten für jedes aktive Zentrum polymerisiert mit Kat.4 bei verschiedenen Temperaturen

T_{Polym} (°C)	Zentrum (Typ)	k_p (l/mol·s ⁻¹)	k_{tr} (l/mol·s ⁻¹)	k_d (s ⁻¹)
30 °C	I	6,9	4,6E-03	6,1E+06
	II	10	3,7E-04	6,1E+06
	III	10	9,4E-04	6,1E+06
70 °C	I	44,2	7,96E-03	3,0E+05
	II	32,5	2,90E-03	3,0E+05
	III	40	1,62E-03	3,0E+05

Tab. 4-40: Experimentelle und simulierte MWD Parameter (Polymerisationszeit=3h)

T_{Polym} (°C)		M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
30 °C	Experiment	234	1210	5,2
	Simulation	222	1123	5,1
70 °C	Experiment	186	849	4,6
	Simulation	247	761	3,1

4.5.5 Zusammenfassung der Kinetik der Gasphasenpolymerisation

Die Kinetik der Gasphasenpolymerisation (bei Anwesenheit der Aktivierungslösung) wurde mit einem kinetischen Modell, bestehend aus Kettenwachstum und Deaktivierung, mit einer Reaktionsordnung für die Deaktivierung von 2,5 modelliert. Damit unterscheidet sich das Modell in der Beschreibung der Deaktivierung von dem der Flüssigphasenpolymerisation, bei der eine Reaktionsordnung von 1 für die Deaktivierung angesetzt wurde. Das charakteristische an der Deaktivierung bei der Gasphasenpolymerisation ist der experimentelle Befund, dass die Deaktivierung mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Der Grund dieses Deaktivierungsverhaltens liegt in der Anwesenheit der Aktivierungslösung während der Polymerisation, die inaktive Zentren reaktivieren kann. Zwar ist auch bei der Flüssigphasenpolymerisation die Aktivierungslösung anwesend, doch wird diese durch das flüssige Monomer stark verdünnt, so dass eine mögliche Reaktivierung keinen Einfluss auf den Polymerisationsprozess besitzt.

Als ein weiteres Indiz für die Rolle der Aktivierungslösung bei der Deaktivierung diene ein Vergleich der Polymerisation mit Kat.1 in Gasphase jedoch ohne anwesende Aktivierungslösung. In dem Fall lässt sich die Deaktivierung, wie bei der Flüssigphasenpolymerisation, mit einer Reaktionsordnung von 1 beschreiben und die Deaktivierung nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur zu.

Eine Zusammenfassung der aus den gemessenen zeitlichen Verläufen der Polymerisationsrate durch Anpassung bestimmten *Arrhenius*-Parameter enthält Tab. 4-41. Mit 28 – 42 kJ/mol, Ausnahme: Kat.3 (84 kJ/mol), liegen die Aktivierungsenergien für das Wachstum wesentlich unter denen der Flüssigphasenpolymerisation mit 65 – 83 kJ/mol. Dies entspricht dem Unterschied in der Polymerisationsaktivität, die bezogen auf die Flüssigphasenpolymerisation in erster Linie aufgrund der höheren Monomerkonzentration am Reaktionsort größer ist. Das abweichende Verhalten des SiO₂-geträgerten Katalysators liegt begründet in seiner langsamen Fragmentierung. Bei Temperaturen bis 45 °C nimmt bei Kat.3 nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit zu, sondern auch die Anzahl aktiver Zentren, resultierend aus der Katalysatorfragmentierung. Dies führt in der Summe zu der sehr hohen Aktivierungsenergie.

Tab. 4-41: Übersicht der *Arrhenius*-Parameter der untersuchten Katalysatoren für die Polymerisation bei 10 bar im Temperaturbereich von 25–55 °C (für Kat.3 nur bis 45 °C und für Kat.4 bis 70 °C)

Kat.	$E_{A,p}$ (kJ/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (kJ/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
Kat.1	28 ± 2	2,2E+05	-18 ± 2	4,2E+01
Kat.2	30 ± 2	1,3E+06	-14 ± 2	1,2E+02
Kat.3	84 ± 3	4,4E+14	40 ± 4	1,1E+11
Kat.4	39 ± 3	3,1E+07	-36 ± 4	4,6E+00

Eine für die Katalysatoren Kat.1, Kat.2 und Kat.4 ermittelte negative Aktivierungsenergie für die Deaktivierung, könnte auf eine Reaktivierung inaktiver Zentren zurückgeführt werden, die der Deaktivierung entgegenwirkt. Die bestimmte effektive Aktivierungsenergie der Deaktivierung setzt sich daher aus den Aktivierungsenergien für die Deaktivierung sowie für die Reaktivierung zusammen, die jeweils positiv sind. Da beide Prozesse gegenläufig sind ergibt sich, je nach dem welcher Prozess überwiegt eine positive oder negative effektive Deaktivierungsenergie.

Eine Ausnahme bezüglich der effektiven Aktivierungsenergie stellt mit einem positiven Wert der auf SiO₂ geträgerte Katalysator dar. Da dieser Katalysator am langsamsten fragmentiert, wird die anwesende Aktivierungslösung weniger re- sondern eher deaktivieren in Form einer Überreduktion der Übergangsmetallkomponente. Falls Reaktivierung stattfindet, dominiert in dem Fall die Deaktivierung und die effektive Aktivierungsenergie bleibt positiv.

Ein für die Katalysatoren Kat.1, Kat.2 und Kat.4 durchgeführter Vergleich der Polymerisation bei zwei unterschiedlichen Monomerdrücken ergab keinen Unterschied in der Aktivierungsenergie des Wachstums aber einen Unterschied in der effektiven Aktivierungsenergie der Deaktivierung. So sind die effektiven Aktivierungsenergien der Deaktivierung bei 5 bar jeweils größer als bei 10 bar. Das Deaktivierungsverhalten selbst ist bei der Polymerisation bei 10 bar stärker ausgeprägt als bei 5 bar. Da die effektive Deaktivierung sich aus mehreren Prozessen zusammensetzt, die teilweise gegenläufig arbeiten (z.B. Reaktivierung), kann dieser Effekt ohne weitere Untersuchungen im Einzelnen nicht aufgeklärt werden.

Die Modellierung der Molmassenverteilung wurde, wie bei der Flüssigphasenpolymerisation, mit dem Three-Site-Modell durchgeführt.

Mit steigender Temperatur bzw. abnehmendem Druck verschiebt sich die Molmassenverteilung zu kleineren Molmassen. Der Polydispersionsindex nimmt mit zunehmender Temperatur für die Polymerisation bei 5 bar leicht zu, d.h. die Verteilung wird breiter.

Ursache dafür könnte die Kombination der Einflüsse von Temperatur sowie Kettenlänge auf die Geschwindigkeitskonstanten sein, die zu einer variableren Kettenlängenverteilung führt.

4.6 Stoff- und Wärmetransport im Polymer

Um den Einfluss des Stofftransports auf die Polymerisationskinetik zu untersuchen, wurde die Diffusion des Monomers im Polymer aus Sorptionsexperimenten ermittelt. Für den Einfluss des Wärmetransports wurde für das System eine Wärmebilanz aufgestellt und die einzelnen Beiträge aus Stoffkonstanten und Betriebsgrößen berechnet. In einem Partikelmodell werden schließlich Stoff- und Wärmetransport mit der Reaktion gekoppelt. Die daraus erhaltenen zeitlichen Verläufe der Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit den experimentellen Daten verglichen und bewertet.

4.6.1 Ermittlung der Monomerdiffusion im Polymer

Mit Hilfe der Sorptionsexperimente (siehe Kap. 3.2, S. 61) wurde neben der Monomerlöslichkeit im Polymer (Kap. 4.3), die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung durch Diffusion untersucht. Interessant war der Vergleich der verschiedenen Katalysatoren in Bezug auf die Monomerdiffusion im jeweils gebildeten Polymer. Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob und inwieweit sich die Diffusion im Verlaufe der Polymerisation ändert.

Der Monomerstrom $\dot{n}_{C_3,Part}$ der in das Polymerpartikel hinein diffundiert, wird mit dem 1. Fick'schen Gesetz gemäß Gleichung (2.69) bilanziert (Kap. 2.2.1).

$$\dot{n}_{C_3,Part} = \frac{dn_{C_3,Part}}{dt} = -A_{Part} D_{eff} \left. \frac{dc_{C_3}}{dr} \right|_{r=r_{Part}} \quad (2.69)$$

Wird nun die Stoffmenge $n_{C_3,Part}$ durch die Masse $m_{C_3,Part}$ und die Fläche A_{Part} durch die Kugeloberfläche ersetzt, folgt:

$$\frac{dm_{C_3,Part}}{dt} = -4\pi r_{Part}^2 \cdot M_{C_3} \cdot D_{eff} \left. \frac{dc_{C_3}}{dr} \right|_{r=r_{Part}} \quad (4.35)$$

Darin ist r_{Part} der Partikelradius und M_{C_3} die Molmasse des Monomers.

Ziel ist es aus der bilanzierten Masse an Monomer im Partikel $m_{C_3,Part}$ den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zu bestimmen.

Dazu muss die partielle Differentialgleichung gelöst werden. Bei CRANK^[83] finden sich für verschiedene Diffusionsprobleme analytische Lösungen. Für die sorbierte Masse nach Gleichung (4.35) wird dort die analytische Lösung in Form einer Reihenentwicklung angegeben:

$$\frac{m_{C_3,Part.}(t)}{m_{C_3}^{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_{eff} n^2 \pi^2 t / r_{Part.}^2)}{n^2} \quad (4.36)$$

Darin ist $m_{C_3}^{eq}$ die im Gleichgewicht im amorphen Teil des Polymers adsorbierte Masse an Monomer und n die Anzahl der Terme in der Reihenentwicklung. Für die Polymermembran ergibt sich aufgrund einer anderen Geometrie eine andere analytische Lösung. Für eine flächenbezogene Diffusion gilt folgende Gleichung^[83]:

$$\frac{m_{C_3,Part}(t)}{m_{C_3}^{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-D_{eff} (2n+1)^2 \pi^2 t / l_{Membran}^2)}{(2n+1)^2} \quad (4.37)$$

Darin ist $l_{Membran}$ die Diffusionslänge, die in diesem Fall der halben Dicke der Polymermembran entspricht. In Abb. 4-69 sind gemessenen Sorptionskurven in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt.

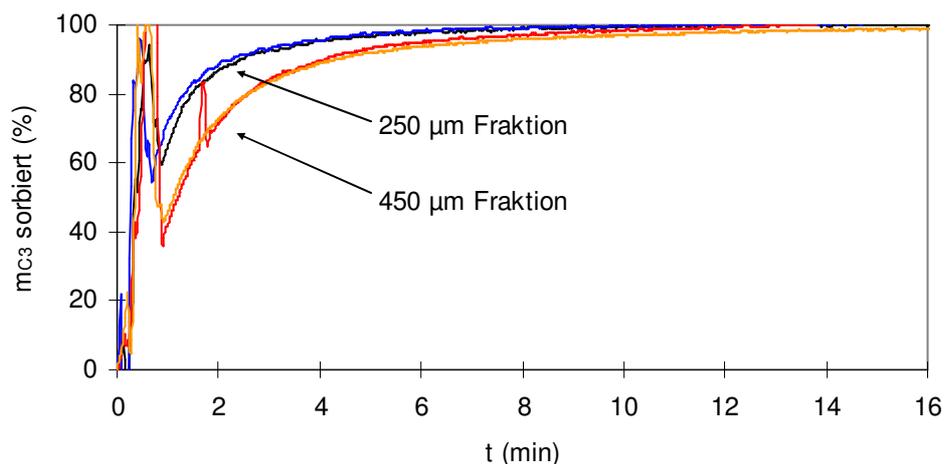


Abb. 4-69: Vergleich der Sorptionskurven unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen gemessen bei 70 °C und 10 bar. (Polymer hergestellt mit Kat.1 in Gasphase bei 55 °C und 5 bar)

Mit den analytischen Lösungen der *Fick'schen* Diffusion (4.36) und (4.37) wurden abhängig von der Größe der untersuchten Polymerprobe die gemessenen Sorptionskurven angepasst, wobei der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} als Anpassungsparameter fungiert. Die nächsten Abbildungen (Abb. 4-70 bis Abb. 4-72) zeigen Beispiele für Anpassungen an gemessene Sorptionskurven mit den daraus resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten.

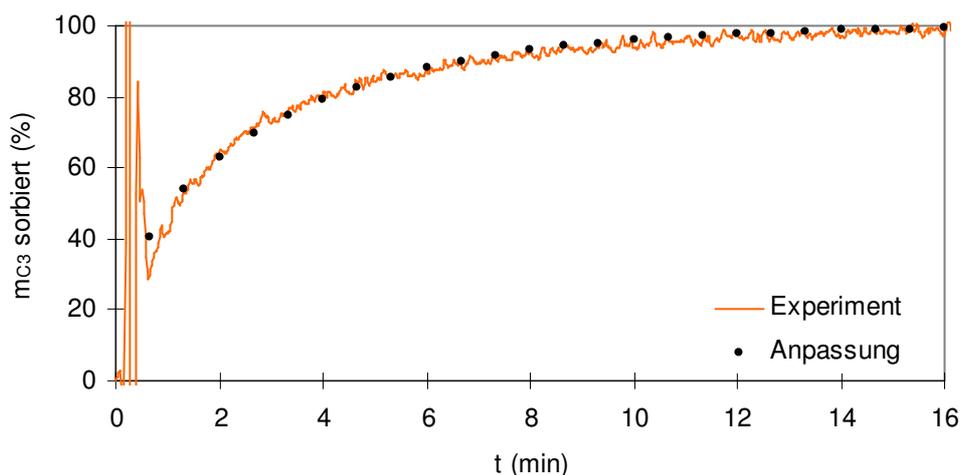


Abb. 4-70: Anpassung an eine gemessene Sorptionskurve einer Polymerprobe bei 40 °C und 5 bar (PP-Pulver hergestellt mit Kat.1 in Flüssigphase bei 55 °C; $d=350 \mu\text{m}$; $D_{eff}=5\text{E}-11 \text{ m}^2/\text{s}$)

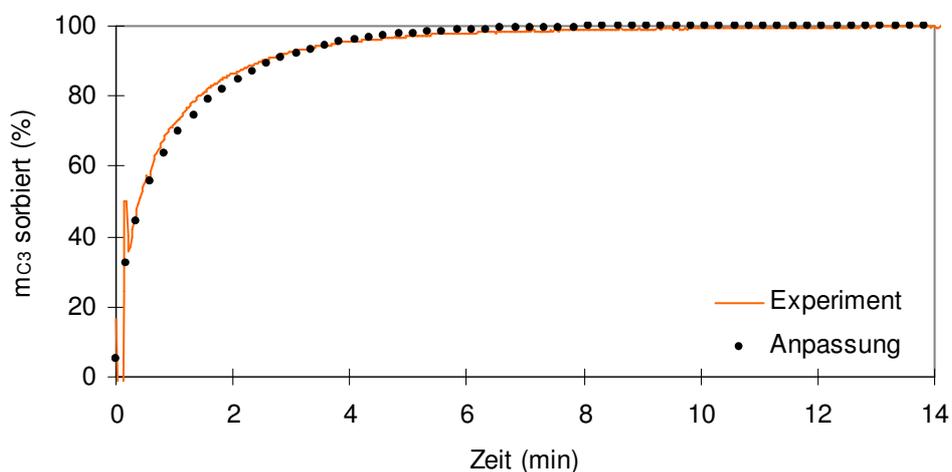


Abb. 4-71: Anpassung an eine gemessene Sorptionskurve bei 70 °C und 5 bar (PP-Pulver hergestellt mit Kat 1 in Flüssigphase bei 55°C; $d=625 \mu\text{m}$; $D_{eff}=1,1\text{E}-10 \text{ m}^2/\text{s}$)

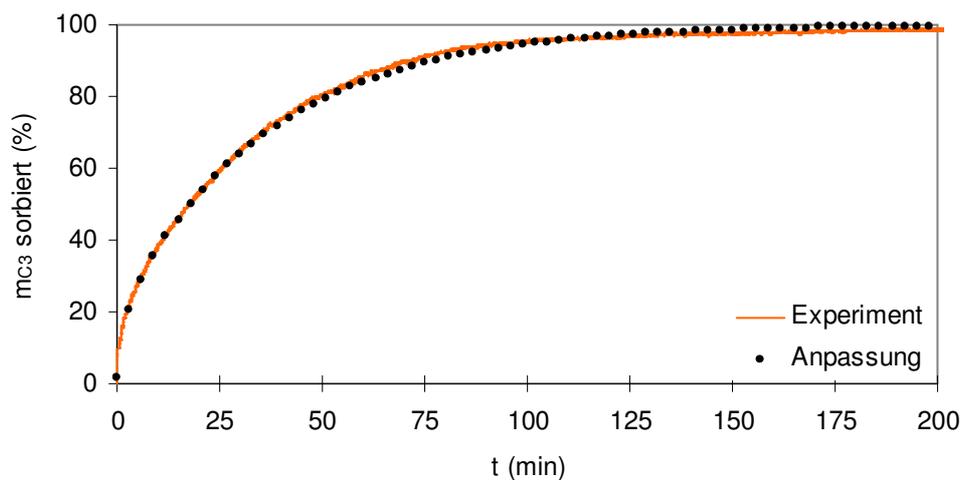


Abb. 4-72: Anpassung an eine gemessene Sorptionskurve bei 70 °C und 5 bar (Polymermembran; 1000 μm ; $D_{\text{eff}}=1,1\text{E-}11 \text{ m}^2/\text{s}$)

Das Diffusionsverhalten des Propylens im Polypropylen kann mit der Reihenentwicklung gut wiedergegeben werden. In der Tab. 4-42 sind Diffusionskoeffizienten sowie deren Reproduzierbarkeit dargestellt.

Tab. 4-42: Reproduzierbarkeit der Diffusionskoeffizienten verschiedener Polymerfraktionen bei 70 °C (PP polymerisiert mit Kat.1 in Gasphase)

Probe (mit Kat. 1)	Partikel- größe (μm)	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (m^2/s)	
		bei 5 bar	bei 10 bar
PP 139	250	2,3	1,8
PP 146	250	2,1	1,8
PP 145	350	3,7	3,5
PP 146	350	3,5	3,5

Die Diffusionskoeffizienten sind in zwei verschiedenen Polymerproben mit jeweils gleichem Partikeldurchmesser gut reproduzierbar. Die größere Polymerfraktion besitzt zudem einen größeren effektiven Diffusionskoeffizienten. Diese zunächst ungewöhnliche Abhängigkeit wurde für weitere Polymerproben überprüft. Für unterschiedliche Polymerproben sind in Tab. 4-43 die Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße zusammengefasst.

Tab. 4-43: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße und vom Propylendruck bei 70 °C für verschiedene Polymerproben polymerisiert mit Kat. 1.

Polymerprobe (mit Kat. 1)	Partikel- größe (μm)	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (bei 70 °C) (m^2/s)	
		bei 5 bar	bei 10 bar
Flüssigphase (PP127)	250	2,6	2,3
	450	5,3	5,0
Flüssigphase (PP153)	350	4,1	4,0
	875	15,0	16,0
Gasphase (PP146)	250	2,1	1,8
	450	4,0	4,0

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen alle, abhängig von der Temperatur im Bereich zwischen 10^{-12} und 10^{-10} m^2/s . Diese Größenordnung entspricht der Diffusion in unporösen Feststoffen. In allen untersuchten Polymerproben wurde eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Partikelgröße festgestellt.

Eine Erklärung für diesen Befund, der auch von SLIEPCEVICH et al.^[94] beobachtet wurde, könnte in einer Änderung der Struktur bzw. Morphologie der Polymerpartikel während der Polymerisation liegen, was experimentell durch Analyse der Partikelmorphologie bestätigt wurde. Bekanntermaßen sollte der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Diffusionsweg sein. Für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wurde immer der mittlere Partikelradius als Diffusionslänge eingesetzt. Unter der Annahme dass der Partikelradius nicht der tatsächlichen Diffusionslänge entspricht, erscheinen die Befunde plausibel. Genauer genommen müsste sich die Diffusionslänge in anderer Weise als der mittlere Partikelradius mit zunehmendem Partikelwachstum ändern.

Experimentelle Untersuchungen zur Morphologie der Polymerpartikel wurden mittels Elektronenmikroskopie sowie mit Computertomographie durchgeführt und im Kap. 4.2 (ab S. 74) beschrieben. Für die in-situ geträgerten Katalysatoren 1 und 2 wurde ein Aufbrechen der Partikel beobachtet. Dabei stieg der Grad des Aufbrechens mit der Partikelgröße. Diese sogenannte Partikelfragmentierung reduziert die effective Diffusionslänge in der Polymermatrix, da das Monomer konvektiv in die neu entstehenden „Poren“ bzw. Öffnungen transportiert wird und erst von dort ins Polymer hinein diffundiert.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen auf die Diffusion, wurden auch Polymerpartikel, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, bezüglich möglicher Unterschiede in der Diffusion untersucht. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Polymeren, die mit unterschiedlichen Katalysatoren polymerisiert wurden, gibt Tab. 4-44.

Tab. 4-44: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße bei 70 °C und 5 bar für verschiedene Polymerproben polymerisiert in Flüssigphase mit unterschiedlichen Katalysatoren.

Polymerprobe (Flüssigphase)	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (m ² /s)		
	350 µm	450 µm	625 µm
Kat.1 (PP128)	-	6,7	13,0
Kat.1 (PP150)	4,1	-	11,0
Kat.2 (PP154)	4,3	-	11,0
Kat.2 (PP161)	4,3	-	13,0
Kat.3 (PP164)	-	6,3	15,0
Kat.4 (PP195)	-	-	12,0

Für Polymere, die mit unterschiedlichen Katalysatoren hergestellt wurden, konnten für jeweils gleiche mittlere Partikelgrößen keine signifikanten Unterschiede in den effektiven Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Dieses Resultat war zunächst unerwartet, weil die in-situ geträgerten Katalysatoren (Kat.1 und Kat.2) selbst eine viel geringere Porosität als z.B. der SiO₂-geträgerte Katalysator (Kat.3) aufweisen (vgl. Tab. 3-1, S.56) und diese meist auch einen Einfluss auf die Polymermorphologie besitzt.

Bekannt ist, dass geträgerte poröse Katalysatoren auch poröse Polymere erzeugen. Das heißt, die Morphologie der Katalysatorpartikel findet sich im Polymer wieder, jedoch ist ein Einfluss der Porosität auf den effektiven Diffusionskoeffizienten nicht auszumachen.

Interessanterweise ergab die Analyse der Oberfläche der Polymerpartikel, hergestellt mit den verschiedenen Katalysatoren, jedoch einen engen Bereich zwischen 2 und 5 m²/g, der damit deutlich unterhalb der Oberfläche der extern geträgerten Katalysatoren lag. Zur weiteren Aufklärung der zuvor genannten Befunde wurde die Elektronenmikroskopie zur Strukturanalyse der Polymerpartikel eingesetzt.

So zeigen zwar die Partikel des mit Kat.3 hergestellten Polymers eine ausgeprägte Porosität im Innern der Partikel, die jedoch zahlenmäßig in der gleichen Größenordnung liegt wie die Porosität der mit in-situ geträgerten Katalysatoren hergestellten Polymere.

Für alle bis hierhin erwähnten Sorptionsmessungen wurde das aus dem Reaktor erhaltene Polymerpulver analysiert. Zusätzlich wurde noch ein Vergleich von Polymerpulver und Polymermembran bezüglich der Monomerdiffusion durchgeführt. Die ermittelten Werte für die Diffusionskoeffizienten enthält Tab. 4-45.

Tab. 4-45: Vergleich der effektiven Diffusionskoeffizienten im Polymerpulver und in der Polymermembran

Polymerprobe	Art der Probe	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (m ² /s)
PP 138	Pulver (450 µm)	4,5
(Gasphase)	Membran (400 µm)	1,0
PP 122	Pulver (625 µm)	6,0
(Flüssigphase)	Membran (400 µm)	0,9

Die Diffusionskoeffizienten in der Membran sind deutlich kleiner als im Polymerpulver. Da die Polymermembranen keinerlei Porosität aufweisen, kann man die Diffusionskoeffizienten als molekulare Diffusionskoeffizienten bezogen auf die Polymerphase betrachten.

Da der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Diffusionsweg sein sollte, wurde die Diffusion in zwei Membranen unterschiedlicher Stärke untersucht. Die Vergrößerung des Diffusionsweges um das Zweieinhalbfache, dargestellt in Tab. 4-46, bestätigte die Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Diffusionslänge.

Tab. 4-46: Vergleich der Diffusionskoeffizienten in Polymermembranen unterschiedlicher Stärke

Polymerprobe	Membranstärke (µm)	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (m ² /s)
Membran 1	400	0,9
Membran 2	400	1,0
Membran 3	1000	1,0
Membran 4	1000	1,1

Bei verschiedenen Sorptionstemperaturen wurde der Einfluss des Drucks auf die Diffusion untersucht. Entsprechende Sorptionskurven zeigen Abb. 4-73 bzw. Abb. 4-74. Je niedriger die Sorptionstemperatur ist, desto größer wirkt sich der Druck auf die Diffusion aus. Je höher der Druck ist, desto größer werden die Diffusionskoeffizienten, da die Moleküle durch die von außen wirkenden Kräfte schneller in die Polymermatrix „gedrückt“ werden.

Bei 70 °C ist die Diffusion so schnell, dass der Druck fast keinen Einfluss auf die Diffusion zeigt. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten enthält Tab. 4-47.

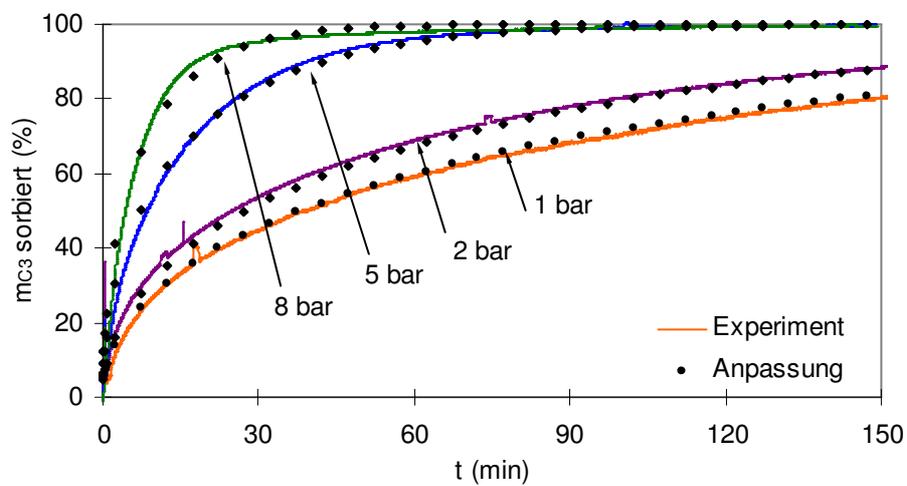


Abb. 4-73 Gemessene und angepasste Sorptionsisothermen bei 25 °C und unterschiedlichen Propylen drücken

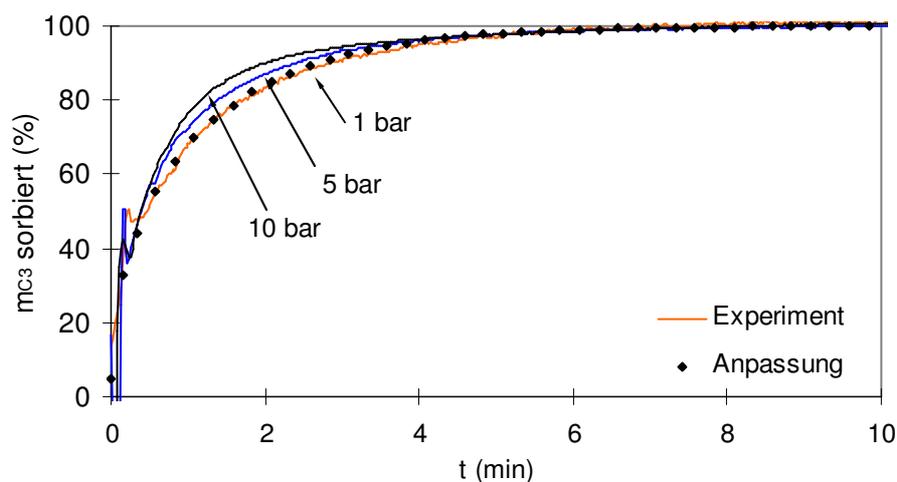


Abb. 4-74: Gemessene und angepasste Sorptionsisothermen bei 70 °C und unterschiedlichen Propylen drücken

Tab. 4-47: Druckabhängigkeit von D_{eff} bei verschiedenen Sorptionstemperaturen (Polymer hergestellt mit Kat.1 in Flüssigphase, mittlere Partikelgröße 625 μm)

p_{C_3} (bar)	$D_{\text{eff}} \times 10^{11}$ (m^2/s)	
	bei 25 °C	bei 70 °C
1	0,1	11
3	0,2	11
5	0,7	12
8	1,4	13
10	1,6	14

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion lässt sich ebenfalls nach *Arrhenius* beschreiben.

$$D_{\text{eff}} = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,\text{diff}}}{RT}\right)} \quad (4.38)$$

Die Abb. 4-75 zeigt die *Arrhenius* Auftragung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Polymerpartikeln unterschiedlicher Partikelgrößenfraktionen. Die ermittelten Aktivierungsenergien werden in der Tab. 4-48 zusammengefasst.

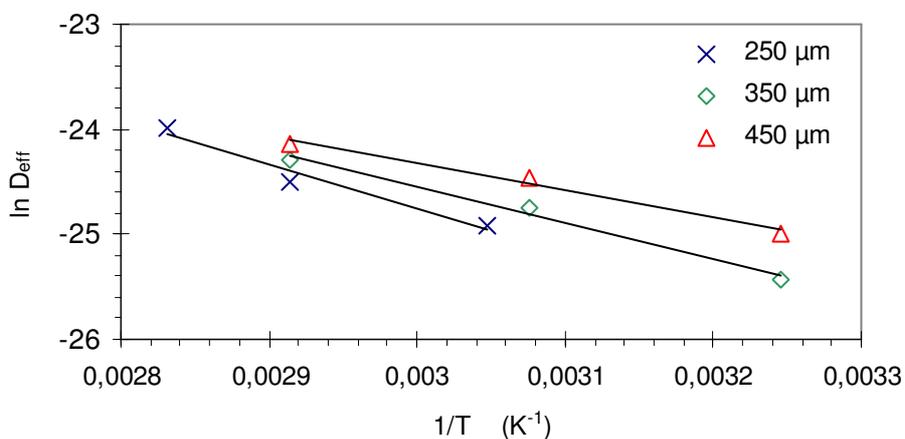


Abb. 4-75: *Arrhenius*-Auftragung der effektiven Diffusionskoeffizienten von Polymerpartikeln verschiedener Größenfraktionen

Tab. 4-48: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Diffusion von der Partikelgröße für verschiedene Polymerproben im Temperaturbereich von 25–70 °C

Polymerprobe (mit Kat. 1)	Partikelgröße (μm)	$E_{A,\text{diff}}$ (J/mol)	D_0 (m^2/s)
Flüssigphase (PP128)	350	27105	5,6239E-07
	625	20618	1,6174E-07
Flüssigphase (PP136)	350	28555	6,4655E-07
	450	21623	6,5804E-08
Gasphase (PP146)	250	30021	7,4358E-07
	450	21592	6,8807E-08

Mit zunehmender Partikelgröße sinkt die Aktivierungsenergie. Für gleiche Partikelgrößenfraktionen unterschiedlicher Polymerproben (polymerisiert mit dem gleichen Katalysator) wurden annähernd die gleichen Aktivierungsenergien ermittelt. Die Fehlergrenze für die Aktivierungsenergie beträgt jeweils ± 2 kJ/mol.

Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Partikelgröße steht in Übereinstimmung mit der Abhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten von der Partikelgröße. Eine noch größere Aktivierungsenergie, verglichen mit der Aktivierungsenergie der kleinsten untersuchten Partikelgrößenfraktion, wurde für die Polymermembran mit $E_A = 38340$ J/mol ermittelt.

4.6.2 Modellierung mit dem Uniform-Site-Modells

Für die Modellierung des Stoff- und Wärmetransports während der Polymerisation sind zunächst weitere thermodynamische Stoffdaten für Monomer und Polymer erforderlich. Dazu zählt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Propylen, die über einen Ansatz von SMITH et al. ^[82] berechnet wurde. Die zugehörigen Parameter dafür enthält Tab. 4-49.

$$C_{p,C_3} = \frac{R}{M_{C_3}} (A + BT + CT^2) \quad (4.39)$$

Tab. 4-49: Koeffizienten zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Propylen

A	B	C
(-)	(K ⁻¹)	(K ⁻²)
1,637	2,27E-02	-6,92E-06

Die Dichte des Monomers ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz.

$$\rho_{C_3} = \frac{pM_{C_3}}{RT} \quad (4.40)$$

Für die Bestimmung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und der dynamischen Viskosität wurden Werte bei verschiedenen Temperaturen aus ULLMANN's Enzyklopädie^[116] entnommen (vgl. Tab. 4-50) und linear interpoliert.

Tab. 4-50: Dynamische Viskositäten und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für Propylen

T	λ_{C_3}	η_{C_3}
(K)	(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	(Pa·s)
298,15	1,84E-02	8,40E-06
348,15	2,40E-02	9,80E-06

Für Polypropylen wurde als Dichte 900 g/l und für die Wärmekapazität $C_{p,PP} = 1,93 \text{ J/(g·K)}$ ^[117] verwendet. Beide Werte wurden vereinfachend als temperaturunabhängig betrachtet.

Für die Reaktionsenthalpie ΔH_R geben BRANDRUP und IMMERGUT^[118] einen Wert von -104000 J/mol an. Die Sorptionsenthalpie wurde in Kap. 4.3 mit $\Delta H_S = -17083 \text{ J/mol}$ bestimmt.

Für die Diffusion wurde $D_{eff,0}$ mit $1,365 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ sowie eine effektive Aktivierungsenergie $E_{A,diff}$ von 27349 J mol^{-1} ermittelt.

Die *Arrhenius*-Parameter für die Diffusion wurden über einen Partikelgrößenbereich von 250 bis 625 μm gemittelt, da eine Abhängigkeit vom Partikelradius gefunden wurde. Durch Verwendung eines Mittelwertes als Vereinfachung wurde für die Simulation mit dem Stofftransportmodell auf einen expliziten funktionellen Zusammenhang des Diffusionskoeffizienten vom Partikelradius verzichtet.

Als prozessspezifische Größen kommen noch die Rührerdrehzahl N_R ($4,75 \text{ s}^{-1}$) und der Rührerdurchmesser d_R (3,9 cm) hinzu.

Simulationsergebnisse

Für die folgenden Rechnungen wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem reinen chemischen Modell ebenfalls eine Reaktionsordnung von $\nu = 2,5$ für die Deaktivierung eingesetzt. Entsprechend dem in Kap. 4.4.3 beschriebenen Vorgehen, wurden folgende in Tab. 4-51 aufgeführten *Arrhenius*-Parameter ermittelt.

Tab. 4-51: Ermittelte kinetische Parameter nach dem Uniform-Site-Modell für die Polymerisation mit Kat.1

p_{C_3} (bar)	$E_{A,p}$ (J/mol)	$k_{p,\infty}$ (mol/l·s ⁻¹)	$E_{A,d}$ (J/mol)	$k_{d,\infty}$ (1/s)
5	18983	2,142E+04	-16775	1,1E+10
10	18966	8,527E+04	-28458	9,1E+08

Für die Parameter der Wachstumsreaktion findet sich eine große Übereinstimmung zwischen beiden Polymerisationsdrücken. Die Aktivierungsenergien des Wachstums sind kleiner als beim rein chemischen Modell, da sich ein Teil im Stofftransport auswirkt.

Einen Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit dem USM-Modell stellt Abb. 4-76 dar. Die Qualität der Anpassungen an die Experimente ist vergleichbar mit dem kinetischen Modell.

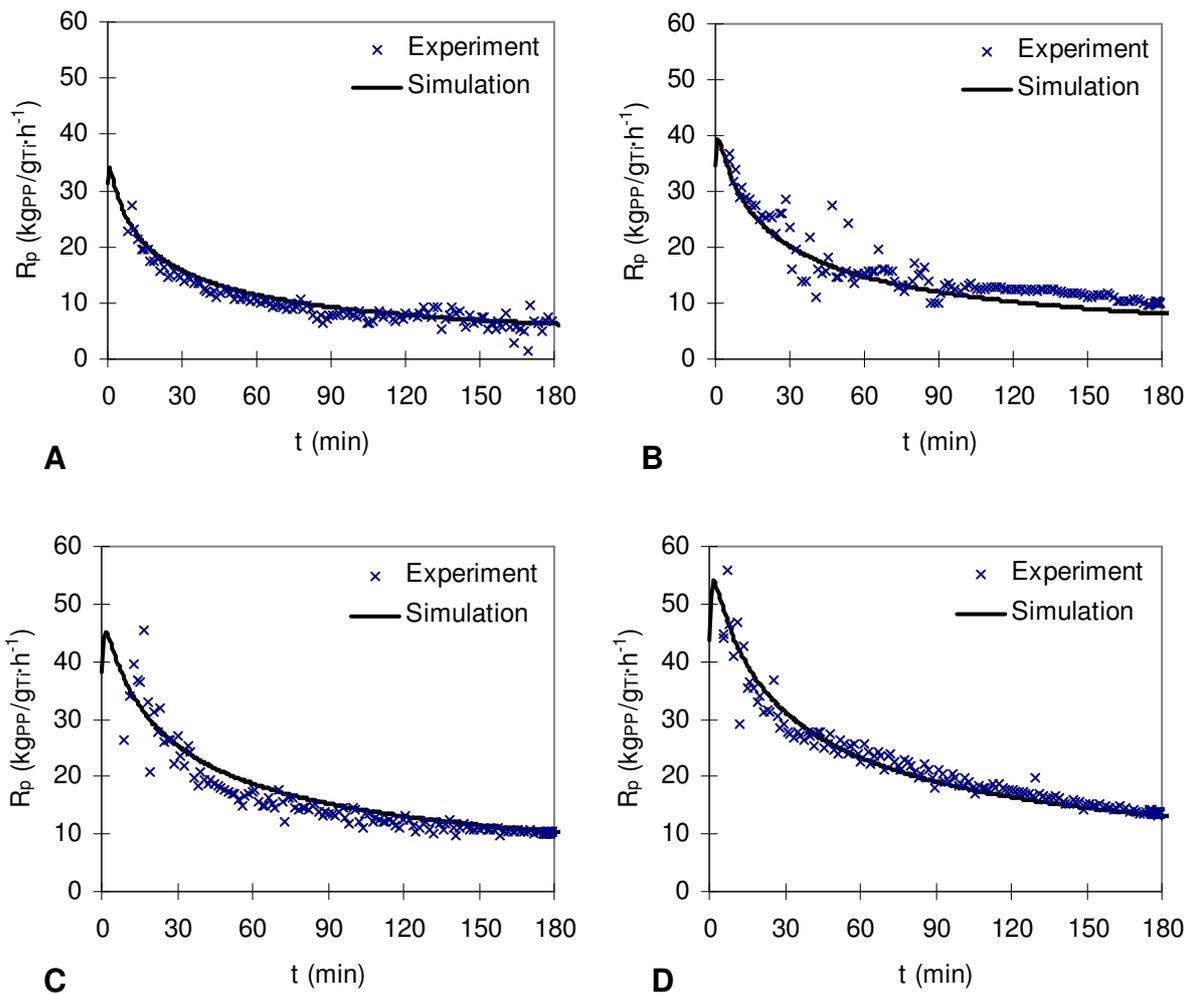


Abb. 4-76: Vergleich von Experiment und Simulation mit dem USM-Modell. Polymerisation mit Kat.1 bei 10 bar und **A**=25 °C, **B**=35 °C, **C**=55 °C, **D**=70 °C

Das in Abb. 4-76 gezeigte Beispiel stellt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment dar. Als weitere Vergleichsgröße zwischen Simulation und Experiment kann der mittlere Partikelradius herangezogen werden. So enthält Abb. 4-77 den zeitlichen Verlauf des Partikelradius für verschiedene Polymerisationstemperaturen. Die stärkste Zunahme des Partikelradius, bezogen auf die anfängliche Katalysatorkorngröße erfolgt in den ersten 10 min der Polymerisation.

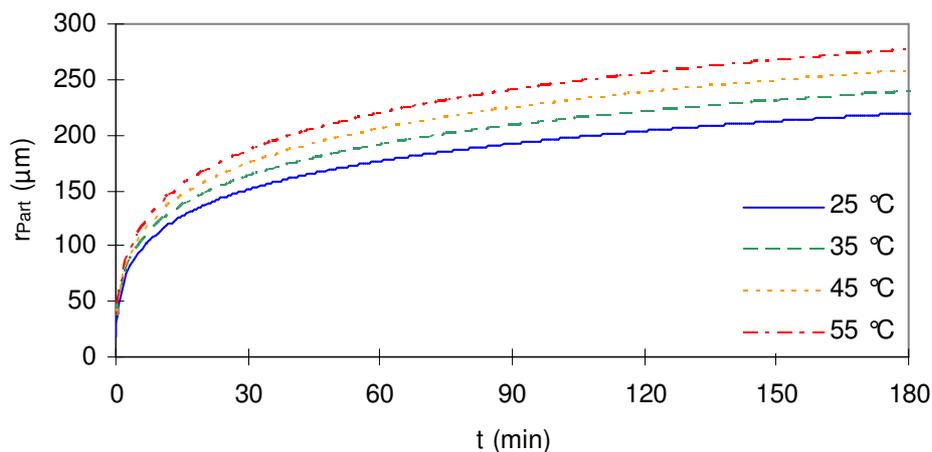


Abb. 4-77: Zeitlicher Verlauf des Partikelradius für verschiedene Polymerisationstemperaturen, polymerisiert mit Kat.1 bei 10 bar

Der Endwert des mittleren Partikeldurchmessers aus der Simulation kann dann mit dem Mittelwert aus der Partikelgrößenverteilung d' des Polymers verglichen werden. Für die Bestimmung des mittleren Partikelradius wird nach der Methode von **Rosin, Rammler, Sperling, Bennett (RRSB)** ^[119] die Durchgangssumme D_{Sieb} der Partikel gegen die Partikelgröße jeweils logarithmisch aufgetragen, dargestellt in Abb. 4-78. Entsprechende Werte fasst Tab. 4-52 zusammen. Der mittlere Partikeldurchmesser d' entspricht dann der Partikelgröße bei einer Durchgangssumme von 63,2 % oder der entsprechenden Rückstandssumme R_{Sieb} von 36,8 %.

$$D_{Sieb,i} = 100 - \sum_i^n w_{PP,i} \cdot 100 = 100 - R_{Sieb} \quad (4.41)$$

Tab. 4-52 Auswertung der Partikelgrößenverteilung einer Probe polymerisiert mit Kat.1 bei 10 bar und 55 °C

Siebgröße (μm)	m_{PP} (g)	Massenanteil (%)	Rückstandssumme (%)	Durchgangssumme (%)
Boden	0,053	0,2	100,0	0,0
100	0,723	3,4	99,8	0,2
200	1,724	8,0	96,4	3,6
300	1,594	7,4	88,4	11,6
400	4,445	20,7	80,9	19,1
500	11,007	51,3	60,2	39,8
750	1,557	7,3	8,9	91,1
1000	0,364	1,7	1,7	98,3

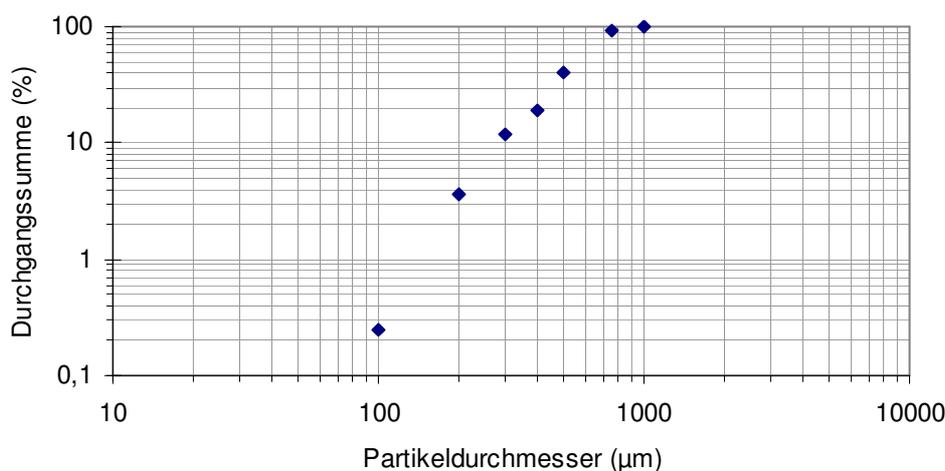


Abb. 4-78: RRSB Auftragung zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße

Nach der RRSB-Methode wurde d' mit $610 \mu\text{m}$ bestimmt. Aus der Simulation mit dem Partikelmodell ergab sich ein Wert von $560 \mu\text{m}$. In Anbetracht der uneinheitlichen Siebabstände spricht der Unterschied zwischen Experiment und Simulation von 8 % durchaus für das verwendete Partikelmodell.

Im Folgenden sollen nun direkt die Einflüsse der Transportvorgänge untersucht werden. Modellierungen dazu wurden nur für die Gasphasenpolymerisation durchgeführt, da dort die Wärmeabfuhr schlechter als in der Flüssigphasenpolymerisation ist. Den zeitlichen Verlauf der Partikeltemperatur zeigt Abb. 4-79. Im linken Diagramm (A) wird ersichtlich, dass die Partikeltemperatur als quasi-konstant angesehen werden kann. Damit kann das Partikel unabhängig von der gewählten Versuchstemperatur im Wesentlichen als isotherm angesehen werden.

Zu Beginn der Polymerisation ist jedoch ein minimaler Temperaturanstieg zu erkennen, der aus einer hohen anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Eine Auflösung des anfänglichen Temperaturanstiegs zeigt die Abb. 4-79 (B) auf einer entsprechend verkürzten Zeitskala.

Die Temperaturerhöhung beträgt in dem Fall lediglich 0,3 K. Maximal wurde für Kat.4, der die höchste Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, ein Temperaturanstieg von 1 K ermittelt. Ein Einfluss des Wärmetransports auf die Polymerisationsrate kann somit vernachlässigt werden.

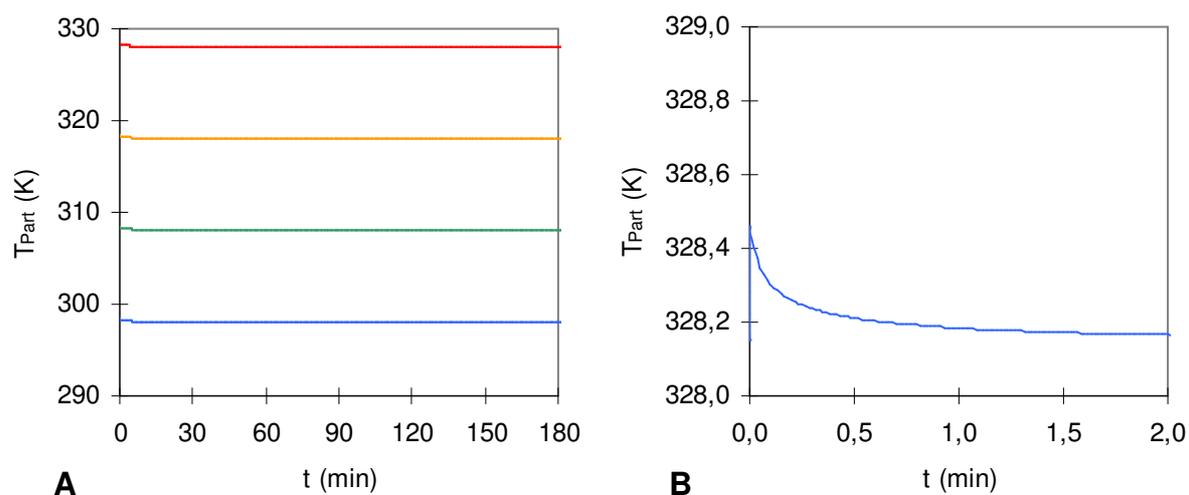


Abb. 4-79: Zeitlicher Verlauf der Partikeltemperatur der Polymerisation mit Kat.1 bei 10 bar modelliert mit dem USM-Modell **A** = gesamte Polymerisationszeit, **B** anfänglicher Verlauf der Partikeltemperatur

Dies ist im Wesentlichen auf die vergleichsweise hohen *Nusselt*-Zahlen ($Nu = 48$ bei einem Druck von 5 bar bzw. $Nu = 66$ bei einem Druck von 10 bar) zurückzuführen, die einen guten Wärmeübergang zwischen Partikel und Gasphase beschreiben. Der Einfluss des Stofftransportes kann anhand des zeitlichen Verlaufs des *Thiele*-Moduls entnommen werden, dargestellt in Abb. 4-80.

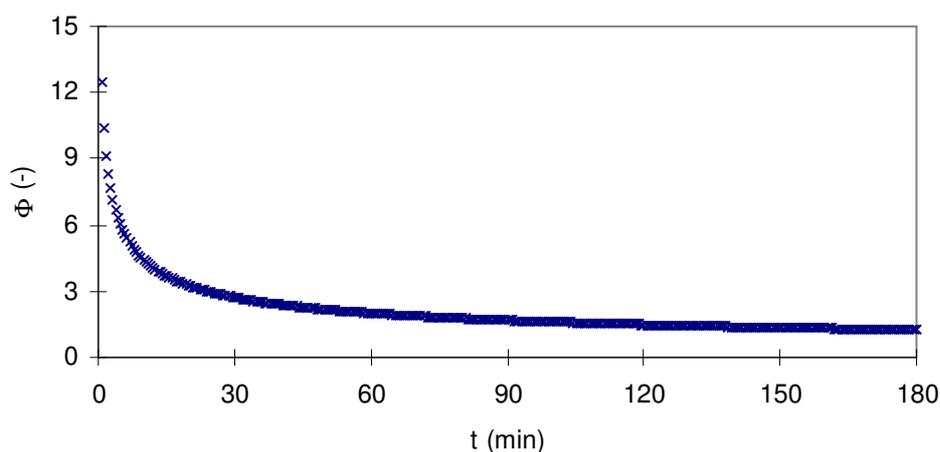


Abb. 4-80: Zeitlicher Verlauf des *Thiele*-Moduls am Beispiel der Polymerisation mit Kat.1 bei 10 bar und 25 °C

Das *Thiele*-Modul fällt über die ganze Polymerisationszeit monoton ab. Dies bedeutet, dass sich mit der Zeit die Bedeutung der Diffusion verringert und das System immer stärker reaktionskontrolliert wird.

Während die Anzahl aktiver Zentren kontinuierlich durch Deaktivierung abnimmt und die Konzentration der katalytischen Spezies aufgrund des Partikelwachstums sinkt, nimmt im Gegenzug der diffusive Monomerstrom bedingt durch die wachsende Partikeloberfläche deutlich zu. Somit verliert der Stofftransport immer mehr an Einfluss und die Chemie bestimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Der Wert des *Thiele*-Moduls beschreibt letztendlich den Einfluss des Stofftransportes. Für den Fall dass Stofftransport vernachlässigt werden kann, geben THOMAS und THOMAS^[120] einen Grenzwert für das *Thiele*-Modul von 0,2 an. Werte größer als 5 weisen hingegen auf einen starken Stofftransporteinfluss hin. In den vorliegenden Versuchen betrug das anfängliche *Thiele*-Modul etwa 25, fiel aber innerhalb der ersten drei Minuten auf unter 5 (s. dazu auch Abb. 4-80). Demzufolge spielt der Stofftransport über die gesamte Reaktionsdauer nur eine untergeordnete Rolle.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Wärmetransport in den simulierten Systemen keinen Einfluss auf die Polymerisation hat, während der Stofftransport nur im Anfangsbereich einen mäßigen Einfluss besitzt. Dies deckt sich mit dem zuvor beschriebenen Befund, dass der effektive Diffusionskoeffizient mit zunehmender Partikelgröße steigt. Ursache ist die Änderung der Partikelmorphologie mit der Polymerisationszeit, was in Kap. 4.2.2 dargelegt wurde.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polymerisation von Propylen mit neuartigen *Ziegler-Natta*-Katalysatoren, entwickelt bei *Borealis Polymers Oy*, hinsichtlich der Kinetik sowie der Polymereigenschaften untersucht. Experimente dazu wurden in einem 100 ml Miniautoklav in Flüssig- sowie in Gasphase unter variierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Verglichen wurden dabei zwei in-situ geträgerte unporöse Katalysatoren (Kat.1 u. Kat.2) und sowie zwei extern auf SiO_2 (Kat.3) oder MgCl_2 geträgerte poröse Katalysatoren (Kat.4).

Ein Vergleich der verwendeten Katalysatoren zeigte, dass auch unporöse Katalysatoren vergleichbare Aktivitäten wie poröse Katalysatoren erzielen können. Dabei findet ebenfalls eine Fragmentierung des unporösen Katalysators statt, die ähnlich schnell wie beim Kat.4 verläuft. Dem gegenüber weist der SiO_2 geträgerte Kat.3 die geringste Aktivität auf, da die Katalystorfragmentierung viel langsamer ist, und deshalb von Beginn an weniger aktive Zentren für die Polymerisation zur Verfügung stehen.

Darüber hinaus wurde eine Replikation der Morphologie des Katalysators auf das Polymer, die von der Synthese und vom Trägermaterial abhängt, elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Mit MgCl_2 als Träger (in-situ und extern) entstanden sphärische Partikel, während der Silika geträgerte Katalysator unregelmäßig geformte Partikel produzierte, die mit 370 g/l eine niedrigere Schüttdichte besaßen als alle anderen mit 440 g/l. Anders als die extern geträgerten Katalysatoren, die kompakte und poröse Polymerpartikel erzeugten, produzierten die in-situ hergestellten Katalysatoren unporöse und unterschiedlich stark aufgebrochene Polymerpartikel. Sorptionsmessungen des Polymerpulvers zeigten für alle Katalysatoren eine zunehmende Monomerdiffusion mit zunehmendem Partikelradius. Durch die beobachtete zunehmende Aufspaltung bzw. Porosität der Partikel, reduziert sich die effektive Diffusionslänge für das Monomer in der Polymermatrix.

Für die Flüssigphasenpolymerisation wurden die Aktivitäts-Zeit-Verläufe mit einer neuen Methode ermittelt. Danach wurde aus dem experimentell beobachteten Druckabfall während der Polymerisation mit Hilfe von Phasengleichgewichtsberechnungen die Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Reaktor berechnet, aus der dann die Aktivitäts-Zeit-Verläufe abgeleitet werden konnten.

Der Druckabfall resultiert aus einer Änderung des Dampfdrucks der Mischung Pentan/Propylen sowie aus der Änderung des Partialdrucks des Stickstoffs (Inertgas) durch die Volumenkontraktion der Reaktionsmischung während der Polymerisation.

Allgemein zeigten Aktivitäts-Zeit-Verläufe ausgehend von einer Anfangspolymerisationsrate einen stetigen Geschwindigkeitsabfall. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (Pre-Aktivierung/Pre-Polymerisation) war keine Aktivierungsphase erkennbar. Daher wurde die Kinetik mit einem einfachen Modell, bestehend aus Wachstums- und Deaktivierungsreaktion, modelliert. Der Geschwindigkeitsabfall ist abhängig vom Polymerisationsprozess, was sich in unterschiedlichen Reaktionsordnungen für die Deaktivierung ($v = 1$ für Flüssigphase sowie $v = 2,5$ für Gasphase) ausdrücken ließ. Hauptgrund für den höheren Wert bei der Gasphasenpolymerisation ist der Einfluss der Aktivierungslösung auf das Deaktivierungsverhalten. So kann die Aktivierungslösung inaktive Zentren reaktivieren aber auch aktive Zentren durch Überreduktion des Titans deaktivieren. Bei der Flüssigphasenpolymerisation ist dieser Einfluss unbedeutend, da die Aktivierungslösung durch das vorliegende flüssige Monomer verdünnt wird. Experimente in Gasphase ohne Anwesenheit der Aktivierungslösung konnten ebenso wie die Flüssigphasenpolymerisation mit einer Reaktionsordnung von 1 für die Deaktivierung beschrieben werden.

Die Auswertung der Polymerisationskinetik ergab für die Gasphasenpolymerisation Aktivierungsenergien zwischen 28 und 39 kJ/mol (ohne Kat.3), die kleiner als bei der Flüssigphasenpolymerisation (65 und 83 kJ/mol) sind. Die effektiven Aktivierungsenergien der Deaktivierungsreaktion liegen zwischen -18 bis 56 kJ/mol und sind abhängig von Katalysator und Polymerisationsprozess. Die Variationsbreite dieser Werte ist in erster Linie auf das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten der Katalysatoren zurückzuführen und andererseits auf die Rolle der Aktivierungslösung bei der Polymerisation. Negative Werte bedeuten, dass sich der Deaktivierungsprozess aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzt, die gegenläufig arbeiten.

Die analysierten Polymerproben wiesen monomodale Molmassenverteilungen mit einer Polydispersität zwischen 4 und 7 auf. Mit zunehmender Temperatur verringern sich die mittleren Molmassen, da es verstärkt zu Kettenübertragungen kommt. Die Molmassenverteilung wurde unter Annahme von zwei bzw. drei aktiven Zentren, die jeweils von Beginn an vorliegen, sowie unter Berücksichtigung der Kettenübertragung auf das Monomer modelliert. Das Dreizentrenmodell gibt die experimentellen Daten am besten wieder.

Der Einfluss des Stoff- und Wärmetransports auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde mit Hilfe des Uniform-Site-Modells abgeschätzt. Der Wärmetransport ist bei beiden Polymerisationsprozessen so schnell, dass keine Temperaturgradienten im Partikel auftreten. Der Stofftransport besitzt seinen größten Einfluss in den ersten 10 min und reduziert sich dann mit fortschreitender Reaktion.

Die in dieser Arbeit beschriebene neue Methode zur Bestimmung der Kinetik aus dem Druckabfall bei Flüssigphasenpolymerisationen ist besonders für die Prozesse interessant, die zuerst in Flüssigphase gestartet und dann in Gasphase weitergeführt werden. Der größte Vorteil ist der relativ geringe Messaufwand, da lediglich ein präziser Druckmesser benötigt wird. Die Auswertung ist auf den ersten Blick anspruchsvoll, kann jedoch auch als Online-Meßmethode eingesetzt werden, um den Umsatz im Reaktor zu verfolgen.

6 Anhang

Tab. 6-1 Übersicht zur Gasphasenpolymerisation ohne Anwesenheit der Aktivierungslösung und ohne Donor

Kat.	T _R (°C)	p (bar)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Ti} *h ⁻¹)	Bezeichnung	Besonderheit
Kat.1	25	3	10	1	0.18	0.5	PP075	
		3	10	1	0.18	0.5	PP078	
		3	10	1	0.13	0.4	PP099	
		5	10	1	0.56	1.5	PP069	
		5	10	1	0.64	1.8	PP073	
		5	10	1	0.61	1.7	PP074	
		7	10	1	1.67	4.6	PP100	
35	35	3	10	1	0.34	1.0	PP076	
		3	10	1	0.37	1.1	PP079	
		3	10	1	0.21	0.6	PP095	
		5	11	0.4	-	-	PP085	Versuch abgebrochen
		5	10	1	0.75	2.1	PP066	
		5	10	1	0.84	2.4	PP067	
		5	10	1	1.15	3.3	PP080	
		5	10	1	-	-	PP082	Versuch abgebrochen
		5	10	1	1.31	3.8	PP083	
		5	10	1	1.29	3.6	PP084	
		5	10	1	0.57	1.6	PP086	C ₃ -Zufuhr unterbrochen
		5	10	1	0.52	1.5	PP087	C ₃ -Zufuhr unterbrochen
		5	10	1	0.55	1.6	PP088	C ₃ -Zufuhr unterbrochen
		5	10	1	0.56	1.6	PP089	C ₃ -Zufuhr unterbrochen
45	45	5	10	2	1.51	2.2	PP068	
		5	10	2	1.09	1.5	PP090	
		7	11	1	2.05	5.6	PP101	
5.4	PP047							
55	55	3	10	1	0.52	1.5	PP096	
		3	10	1	0.79	2.2	PP097	
		3	10	1	0.85	2.4	PP077	
		5	10	1	0.98	2.7	PP063	
		5	10	1	0.97	2.7	PP064	
		5	10	1	1.63	4.5	PP065	Kat. bei 35°C aktiviert
		5	10	1	0.76	2.1	PP091	
		5	10	1	0.71	2.0	PP092	
7	5	1	0.51	2.9	PP102	Druckregler defekt		
70	70	3	10	1	0.19	0.5	PP071	
		3	10	1	0.56	1.5	PP072	
		3	20	1	0.82	1.2	PP094	
		3	10	1	-	-	PP098	Versuch abgebrochen
		5	6	0.33	0.03	0.4	PP028	
		5	6	0.5	0.08	0.8	PP052	

Fortsetzung nächste Seite

Kat.	T _R (°C)	p (bar)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Ti} *h ⁻¹)	Bezeichnung	Besonderheit
Kat.1	70	5	6	0.57	0.11	1.0	PP110	
		5	5	0.633	0.13	1.2	PP048	
		5	5	0.7	-	-	PP114	
		5	5	0.75	0.04	0.3	PP051	
		5	5	0.77	-	-	PP113	
		5	5	1	0.41	2.4	PP020	
		5	5	1	0.51	2.9	PP021	
		5	5	1	0.57	3.2	PP022	
		5	5	1	0.56	3.2	PP023	
		5	5	1	0.65	3.7	PP024	
		5	5	1	0.17	0.9	PP025	aktiviert mit doppelter Menge
		5	6	1	0.32	1.6	PP026	aktiviert mit doppelter Menge
		5	5	1	0.96	5.5	PP027	mit Prepolymerisation
		5	5	1	0.41	2.3	PP029	
		5	5	1	0.28	1.5	PP030	
		5	5	1	0.47	2.6	PP031	
		5	6	1	0.12	0.6	PP032	Ohne Reinigung
		5	5	1	0.73	4.2	PP033	Ohne MAO-Säule
		5	5	1	1.09	6.2	PP034	Ohne MAO-Säule
		5	5	1	0.36	1.9	PP035	
		5	5	1	0.82	4.7	PP036	
		5	5	1	1.03	5.7	PP037	
		5	5	1	1.17	6.7	PP038	
		5	5	1	0.42	2.4	PP039	
		5	5	1	0.80	4.2	PP040	
		5	6	1	1.41	6.7	PP041	
		5	10	1	1.21	3.4	PP042	
		5	10	1	1.33	3.7	PP043	
		5	5	1	0.57	3.4	PP044	
		5	5	1	0.70	4.1	PP045	
		5	5	1	0.52	3.0	PP049	
		5	5	1	0.63	3.6	PP050	
		5	10	1	0.89	2.5	PP053	
5	5	1	0.04	0.2	PP054			
5	5	1	0.16	0.9	PP055			
5	10	1	0.34	0.9	PP056			
5	10	1	0.34	0.9	PP057			
5	10	1	0.31	0.8	PP058			
5	10	1	0.59	1.7	PP059			
5	10	1	0.97	2.7	PP060			
5	10	1	0.58	1.6	PP061			
5	10	1	0.92	2.5	PP062			
5	10	1	0.49	1.4	PP093			

Tab. 6-2 Versuchsübersicht zur Gasphasenpolymerisation mit Anwesenheit der Aktivierungslösung

Kat.	T _R (°C)	p _P (bar)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)	Bezeichnung	Lsg.M	Besonderheit
Kat.1	25	5	5	-	-	-	PP296	Heptan	Versuch abgebrochen
		5	5.2	1	0.4	1.9	PP129	Pentan	
		5	5.2	1	0.8	4.3	PP130	Pentan	
		5	5	1.73	1.5	5.1	PP301	Heptan	
		5	5.2	3	1.8	3.2	PP131	Pentan	
		5	10	3	5.2	5.0	PP239	Heptan	
		10	10	3	12.4	11.8	PP251	Heptan	
		10	10	3	11.2	10.7	PP257	Heptan	
		10	10	3	12.2	11.6	PP270	Heptan	
		10	10	3	11.3	10.8	PP276	Heptan	
35	35	4	5.2	3	2.0	3.6	PP132	Pentan	
		5	5	2	3.2	9.1	PP299	Heptan	
		5	10	3	8.4	8.0	PP238	Heptan	
		5	10	3	7.5	7.1	PP242	Heptan	
		10	5	0.87	3.8	24.8	PP289	Heptan	
		10	5	1	4.6	26.3	PP290	Heptan	
		10	10	1.77	12.9	20.8	PP253	Heptan	
		10	10	3	17.9	17.0	PP255	Heptan	
45	45	10	10	3	17.9	17.0	PP275	Heptan	
		10	10	3	19.0	18.1	PP279	Heptan	
55	55	5	5.2	1	0.3	1.7	PP133	Pent/Hept	
		5	5	1	-	-	PP134	Pent/Hept	
		3,2	5	1	0.6	3.3	PP135	Pentan	
		3,2	10	1.5	2.9	5.5	PP137	Pentan	
		3,2	10	2	3.6	5.1	PP148	Pentan	
		3,2	10	3	5.6	5.3	PP227	Pentan	
		5	10	3	9.1	8.7	PP231	Heptan	
		5	10	3	5.8	5.5	PP232	Heptan	
		5	10	3	8.7	8.3	PP262	Heptan	
		5	10	3	8.7	8.3	PP297	Heptan	
		5	10	3	7.8	7.4	PP303	Heptan	ohne Donor
		3,2	10	3.17	5.2	4.7	PP138	Pentan	
		5	5	5	3.2	3.7	PP136	Pentan	
		5	5		1.4		PP302	Heptan	Versuch abgebrochen
		10	3	0.83	2.3	26.0	PP308	Heptan	Rührer ausgefallen
10	5	1.5	6.3	24.0	PP291	Heptan			
10	10	3	25.1	23.9	PP254	Heptan			

Fortsetzung nächste Seite

Kat.	T _R (°C)	p _P (bar)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Ti} ·h ⁻¹)	Bezeichnung	Lsg.M	Besonderheit
Kat.1	70	5	5	1	-	-	PP143	Pent/Hept	Versuch abgebrochen
		2,2	10	1	-	-	PP144	Pentan	Versuch abgebrochen
		2,2	10	2	1.5	2.2	PP139	Pentan	
		5	10	3	4.9	4.7	PP233	Heptan	
		2,2	10	4	2.3	1.7	PP145	Pentan	
		2,2	10	5	2.9	1.6	PP146	Pentan	
		2,2	10	-	-	-	PP140	Pentan	Versuch abgebrochen
		2,2	5	-	-	-	PP142	Pentan	Versuch abgebrochen
		2,2	10	-	-	-	PP147	Pentan	Versuch abgebrochen
		10	10	3	12.6	12.0	PP252	Heptan	
		10	10	3.33	21.0	18.0	PP307	Heptan	10 Min.Prepolym.bei 25°C
35-70	5	10	5.38	17.0	9.0	PP298	Heptan	Drehzahl u.Temp. variiert	
Kat.2	25	5	10	3	2.1	2.3	PP216	Pentan	
		5	10	-	-	-	PP300	Heptan	ohne Scavengerlösg.
		5	10	3	2.2	2.4	PP339	Heptan	
		10	10	3	5.2	5.7	PP306	Heptan	
	35	4	10	3	4.1	4.5	PP217	Pentan	
		5	10	3	2.8	3.1	PP243	Heptan	
		10	10	3	6.2	6.8	PP267	Heptan	
	55	3,2	10	2	1.6	2.6	PP213	Pentan	
		3,2	10	3	3.5	3.9	PP218	Pentan	
		5	10	3	3.9	4.3	PP244	Heptan	
		3,2	5	4	1.9	3.2	PP141	Pentan	
		3,2	10	4	2.2	1.8	PP214	Pentan	
		10	10	3	10.1	11.2	PP266	Heptan	
	70	2,2	10	3	0.8	0.9	PP219	Pentan	
		5	10	3	2.0	2.2	PP245	Heptan	
5		5	-	-	-	PP212	Pentan	Versuch abgebrochen	
10		10	3	6.9	7.7	PP274	Heptan		
Kat.3	25	10	10	3	3.2	3.6	PP304	Heptan	
		4	10	3	2.1	2.4	PP225	Pentan	
	35	5	10	3	1.4	1.6	PP240	Heptan	
		10	10	0.25	0.9	12.3	PP273	Heptan	
		10	10	3	7.5	8.6	PP292	Heptan	
		10	10	3	3.9	4.4	PP336	Heptan	
	45	10	10	3	9.7	11.1	PP294	Heptan	
	55	3,2	10	0.317	0.3	3.2	PP228	Pentan	nur 1 Min. Aktivierungszeit
		5	10	0.6	0.4	2.3	PP226	Pentan	Katalysator tot
		5	10	3	1.6	1.8	PP229	Heptan	
		10	10	3	7.2	8.3	PP265	Heptan	
		10	10	3	7.1	8.2	PP293	Heptan	
	70	5	10	0.85	0.4	1.8	PP241	Heptan	
10		10	3	4.8	5.5	PP337	Heptan		
10		10	3	5.0	5.7	PP338	Heptan		

Fortsetzung nächste Seite

Kat.	T _R (°C)	p _P (bar)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{TI} ·h ⁻¹)	Bezeichnung	Lsg.M	Besonderheit
Kat.4	25	5	15	3	5.9	6.2	PP220	Pentan	
		5	15	3	5.8	6.1	PP237	Heptan	
		5	15	3	5.4	5.7	PP260	Heptan	
		5	15	3	5.5	5.8	PP264	Heptan	
		10	7.5	0.6	1.6	16.4	PP283	Heptan	
		10	7.5	0.85	2.0	14.7	PP284	Heptan	
		10	7.5	2	3.1	9.8	PP282	Heptan	
		10	15	3	9.6	10.2	PP250	Heptan	
		10	15	3	9.9	10.5	PP269	Heptan	
		10	15	3	8.5	9.0	PP277	Heptan	
35	35	4	15	3	8.0	8.5	PP221	Pentan	
		4	15	3	9.0	9.5	PP223	Pentan	
		5	15	3	9.7	10.3	PP236	Heptan	
		10	15	0.7	5.4	24.5	PP280	Heptan	
		10	7.5	1.25	3.6	18.1	PP285	Heptan	
		10	15	3	16.0	16.9	PP249	Heptan	
		10	7.5	3	4.7	9.9	PP271	Heptan	
		10	15	3	13.0	13.8	PP281	Heptan	
45	45	10	7.5	1.52	5.8	24.0	PP287	Heptan	
		10	15	3	21.2	22.4	PP278	Heptan	
55	55	3,2	15	3	12.9	13.7	PP215	Pentan	
		3,2	15	3	12.0	12.7	PP224	Pentan	
		5	15	3	14.9	15.8	PP230	Heptan	
		5	15	3	16.0	16.9	PP261	Heptan	
		10	7.5	1.5	8.6	36.2	PP286	Heptan	
		10	15	2.78	36.0	41.1	PP258	Heptan	
		10	15	3	33.4	35.3	PP246	Heptan	
		10	15	3	35.0	37.0	PP259	Heptan	
		10	15	3	33.6	35.6	PP268	Heptan	
		10	7.5	3	13.5	28.6	PP272	Heptan	
10	7.5	3	15.5	32.8	PP305	Heptan			
70	70	4,6	15	1	5.5	17.5	PP234	Heptan	
		2,2	15	3	2.2	2.3	PP222	Pentan	
		5	15	3	12.7	13.4	PP235	Heptan	
		5	15	3	11.1	11.7	PP295	Heptan	
		5	15	3.15	10.6	10.7	PP263	Heptan	
		10	7.5	1.25	5.6	28.4	PP288	Heptan	Rührer ausgefallen
		10	7.5	2	8.5	27.0	PP248	Heptan	Rührer ausgefallen
		10	15	2	33.8	53.7	PP256	Heptan	
		10	15	2.17	35.9	52.5	PP247	Heptan	

Tab. 6-3 Versuchsübersicht zur Flüssigphasenpolymerisation

Kat.	T _R (°C)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Tr} ·h ⁻¹)	Bezeichnung	Besonderheit
Kat.1	25	4	1	1.5	10.6	PP155	
		8	1	2.8	10.0	PP156	
		5	1	2.7	15.3	PP317	
		5	1	2.9	16.6	PP321	
		5	2	3.3	9.4	PP157	
		5	4	5.3	7.6	PP158	
		5	6.8	7.1	6.0	PP159	
	35	5	0.3	0.9	14.9	PP117	kaum fl. Propylen im Reaktor Rührer ausgefallen
		5	0.6	5.2	46.7	PP309	
		5	1	4.3	24.6	PP126	
		5	1	4.7	26.9	PP313	
		5	1	6.1	34.9	PP331	
	45	5	1	9.7	55.7	PP320	
		5	1	10.0	57.1	PP322	
5		1	8.0	45.7	PP325		
55	2.5	0.4	11.7	351.9	PP205	mit H ₂	
	5	0.8	10.6	72.7	PP208		
	4	1	5.9	42.1	PP152		
	2.5	1	7.5	85.7	PP206		
	5	1	11.5	65.7	PP330		
	4	2	14.5	51.8	PP151		
	4	2	15.7	56.1	PP153		
70	5.3	0.5	2.1	23.0	PP119		
	5	0.5	5.4	61.7	PP211		
	5	1	1.3	7.4	PP118		
	5	1	2.8	16.2	PP120		
	5.5	1	4.6	24.0	PP121		
	5	1	9.5	54.3	PP122		
	5	1	9.1	52.0	PP123		
	5	1	6.6	37.7	PP124	Rührerdrehzahl nur 107 (1/min)	
	5	1	2.9	16.6	PP127		
	5	1	4.0	22.9	PP128		
	4	1	13.5	96.4	PP150	Problem mit Thermostat-Regelung	
	2.5	1	2.0	22.7	PP314		
	4	2	5.2	18.6	PP149		
Kat.2	25	10	0.5	1.1	7.2	PP183	
		5	0.5	0.5	6.7	PP184	
		10	1	1.5	5.0	PP182	
		5	1	0.8	5.1	PP185	
		5	1	2.7	17.7	PP188	mit H ₂
		2.5	1	1.3	17.3	PP194	mit H ₂
	5	4	3.3	5.5	PP160		
35	10	1	3.2	10.5	PP312		

Fortsetzung nächste Seite

Kat.	T _R (°C)	m(Kat) (mg)	t _{Polym.} (h)	m(PP) (g)	R _p (kg _{PP} /g _{Tr} ·h ⁻¹)	Bezeichnung	Besonderheit
Kat.2	55	10	0,1	1,2	30,1	PP186	
		10	0,2	1,3	26,1	PP176	
		5	0,5	3,0	40,0	PP166	ohne Donor
		5	0,5	6,9	91,7	PP189	mit H ₂ , fl. Propylen aufgebraucht
		10	0,5	2,9	19,0	PP191	
		2,5	0,75	10,1	179,6	PP207	mit H ₂
		10	0,83	9,4	37,8	PP178	mit gesamter Aktivierungslsg.
		10	1	1,1	3,7	PP171	ohne Aktivierungslsg.
		10	1	7,9	26,3	PP192	
		2,6	1	10,7	137,2	PP190	mit H ₂
		2,5	1	10,7	142,7	PP193	mit H ₂
		2,5	1	10,7	142,7	PP200	mit H ₂
		10	1,25	8,4	22,4	PP174	
		10	1,5	13,4	29,8	PP179	mit gesamter Aktivierungslsg.
		10	1,5	13,8	30,7	PP180	mit gesamter Aktivierungslsg.
		10	1,58	15,5	32,7	PP173	
		10	1,68	17,4	34,5	PP161	
		5	2	9,2	30,7	PP154	
		5	2	7,4	24,6	PP177	
		10	2,13	15,0	23,5	PP172	
5	3,22	6,4	13,3	PP175	Leckage in Zuleitung		
5	3,26	14,2	29,0	PP210			
5	6,6	11,0	11,1	PP169	Leckage in Zuleitung		
10,4	-	-	-	PP168	kein fl. Propylen im Reaktor		
10	24	26,0	3,6	PP170	vollständig polymerisiert (rund 100%)		
Kat.2	70	10	0,167	2,4	46,9	PP187	
		5	1	1,7	11,3	PP125	
		5	1	2,8	18,7	PP323	
		10	1,5	10,4	23,0	PP181	
		5	3	10,4	23,1	PP167	
Kat.3	25	10	1	1,6	5,5	PP324	
		5	2	1,3	4,3	PP165	
	35	5	1	0,8	5,8	PP311	Leckage in Zuleitung
		10	1	3,9	13,4	PP334	
	55	5	1	9,0	62,1	PP162	Polymer zusammengesintert
		5	1	5,8	40,0	PP163	
		5	1	1,2	8,1	PP326	
		10	1	4,5	15,5	PP328	
		10	1	6,2	21,4	PP329	
		10	1	5,4	18,6	PP332	
		10	1	5,9	20,3	PP333	
	2,5	3	3,3	15,2	PP201	mit H ₂ , Kat. schnell deaktiviert	
	70	5	1	5,3	36,6	PP164	
		5	1	2,6	17,9	PP315	
		5	1	3,8	26,5	PP316	

Fortsetzung nächste Seite

Kat.	T_R (°C)	m(Kat) (mg)	$t_{\text{Polym.}}$ (h)	m(PP) (g)	R_p ($\text{kg}_{\text{PP}}/\text{g}_{\text{Ti}} \cdot \text{h}^{-1}$)	Bezeichnung	Besonderheit
Kat.4	25	7,5	1	2,2	14,0	PP204	
		7,5	2	3,5	11,1	PP196	
	35	7,5	1	4,5	28,6	PP310	
		7,5	1	4,1	26,1	PP318	
		7,5	1	5,3	33,7	PP327	
45	7,5	1	9,5	60,0	PP319		
55	7,5	0,5		9,3	118,1	PP203	
		1		13,8	87,6	PP195	
		1		8,4	53,3	PP199	mit H ₂
		1		10,4	66,0	PP202	mit H ₂ , fl. Propylen aufgebraucht
70	7,5	0,75		7,2	61,0	PP198	
		1		10,0	63,5	PP197	

7 Symbolverzeichnis

Großbuchstaben

A	Freie Energie (Helmholtzsche Energie)	J
A	Wärme-/Stoffaustauschfläche	m ²
$C_{p,i}$	Wärmekapazität der Komponente i	J/K ⁻¹
D	Polydispersionsindex	-
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_{Sieb}	Durchgangssumme bei Partikelgrößenverteilungen	-
$E_{A,p}$	Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion	J/mol
$E_{A,d}$	Aktivierungsenergie der Deaktivierungsreaktion	J/mol
F	Anzahl der Freiheitsgrade	-
G	Freie Enthalpie (<i>Gibbssche</i> Energie)	J
\tilde{G}	molare Freie Enthalpie (<i>Gibbssche</i> Energie)	J/mol
H	Enthalpie	J
\tilde{H}	molare Enthalpie	J/mol
H_{ij}	<i>Henry</i> -Konstante von Komponente i in Komponente j	mol/(l bar)
ΔH_S	Sorptionsenthalpie	J/mol
K	Koeffizient	-
M	Molmasse	g/mol
N_L	Avogadrozahl	-
\dot{N}_M	Molenstrom Monomer	mol/s
N_n^*	Anzahl wachsender Polymerketten der Länge n	-
N_n	Anzahl "toter" Polymerketten der Länge n	-
Nu	Nusseltzahl	-
Pr	Prandtl-Zahl	-
Q	Wärme	J
\dot{Q}_R	Reaktionswärmestrom	J/s
\dot{Q}_S	Sorptionswärmestrom	J/s

\dot{Q}_A	Wärmeabfuhrstrom	J/s
R	Gaskonstante	J/(mol K)
R_p	Polymerisationsrate	kg _{PP} /(g _{Ti} ·h)
$R_{p,0}$	anfängliche Polymerisationsrate	kg _{PP} /(g _{Ti} ·h)
Re	Reynolds-Zahl	-
S	Entropie	J/K
T	Temperatur	K
T_K	Kühlmitteltemperatur	K
T_{krit}	kritische Temperatur	K
U	Innere Energie	J
V	Volumen	m ³
\tilde{V}	molares Volumen	m ³ /mol
\tilde{V}_{krit}	kritisches Molvolumen	m ³ /mol
W	Arbeit	Nm
X_{median}	Medianswert	-
X_t	Umsatz zum Zeitpunkt t	-

Kleinbuchstaben

a_i	Aktivität der Komponente i	-
a	Attraktionsparameter	-
b	Co-Volumen	m ³
c_i	Konzentration der Komponente i	mol/l
c^*	Konzentration aktiver Zentren	mol/l
c_M	Monomerkonzentration	mol/l
$c_{p,i}$	spezifische Wärmekapazität einer Komponente i	J/(g·K)
d	Partikeldurchmesser	m
d'	mittlerer Partikeldurchmesser	m
d_R	Rührerdurchmesser	m
f_i	Fugazität der Komponente i	bar
k	Kopplungsgrad	-

k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter in kubischen Zustandsgl.	-
k_d	Geschwindigkeitskonst. der Deaktivierung (Reak. Ord = ν)	$(l^{\nu-1}/\text{mol}^{\nu-1}\cdot\text{s}^{-1})$
k_L	Wärmedurchgangskoeffizient (Flüssigkeit)	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
k_G	Wärmedurchgangskoeffizient (Gashase)	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
k_p	Geschwindigkeitskonstante des Wachstums	$l/(\text{mol}\cdot\text{s})$
k_{tr}	Geschwindigkeitskonst. der Kettenübertragung	$l/(\text{mol}\cdot\text{s})$
m_i	Masse einer Komponente i	kg
n	Polymerkettenlänge	-
n_i	Molzahl der Komponente i	mol
n^*	Molzahl aktiver Zentren	mol
n_0^*	anfängliche Molzahl	mol
\dot{n}_i	Molenstrom einer Komponente i	mol/s
p	Systemdruck	bar
p_i	Druck der Komponente i	bar
p^S	Dampfdruck	bar
r	Radius	m
r_S	Segmentzahl	-
t	Zeit	s
ν	Reaktionsordnung	-
w_i	Gewichtsanteil der Komponente i	g/g
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der flüssigen Phase	-
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase	-

Griechische Symbole

α	Attraktionsparameter	-
α	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
β	Gitterkonstante	-

γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
δ_i	Löslichkeitsparameter der Komponente i	$(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$
χ	Wechselwirkungsparameter	-
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J/mol
π	Anzahl der Phasen	-
π	Zahl-Pi	-
ρ_i	Dichte der Komponente i	kg/m^3
ϕ_i	Volumenanteil der Komponente i	-
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	-
ω	azentrischer Faktor	-
σ_n	Standardabweichung	-
Γ	Gammafunktion	-
Φ	Thiele-Modul	-

Indices (tiefgestellt)

d	Deaktivierung
id	ideales Gas, ideale Mischung
$Kat.$	Katalysator
$krit$	kritische Größen
M	Mischung
p	Wachstum
$Part$	Partikel
red	reduzierte Größen

Indices (hochgestellt)

G	Gasphase
L	Flüssigphase

Abkürzungen

ABS	Acrylsäure-Butadien-Styrol-Blockcopolymer
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Blockcopolymer
C ₃	Propylen
C ₅	Pentan
CT	Computertomographie
D-Donor	Dicyclopentylmethoxisilan
ED	externer Donor
EDX	Energy-Dispersive X-Ray-Spektroskopie
EPS	Expandierbares Polystyrol
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
ID	interner Donor
MAO	Methylalumoxan
MW	Molmasse (molar weight)
MWD	Molmassenverteilung (molar weight distribution)
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
RK	<i>Redlich-Kwong-Gleichung</i>
PP	Polypropylen
PR	<i>Peng-Robinson-Zustandsgleichung</i>
PS	Polystyrol
PTES	<u>Phenyltriethoxysilan</u> (PhSi(OEt) ₃)
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAN	Styrol-Acrylsäurenitril-Blockcopolymer
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong-Gleichung</i>
TEA	Triethylaluminium
USM	Uniform-Site-Modell
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (<u>v</u> apor <u>l</u> iquide <u>e</u> quilibrium)

8 Literaturverzeichnis

-
- [1] PlasticsEurope Deutschland, Plastics Business Data and Charts”, Webversion (2005), <http://www.vke.de>
- [2] Elias H.-G., “*Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*“, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester (2001).
- [3] Natta G., J. Polym. Sci., 16, 143 (1955)
- [4] U. Onken, A. Behr, “*Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 3: Chemische Prozesskunde*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996).
- [5] Domininghaus H., “*Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*“, 6. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg (2005)
- [6] Keim W., „*Kunststoffe – Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*“, Wiley – VCH Verlag Weinheim (2006)
- [7] Breslow D.S., Newberg N.R., J. Am. Chem. Soc., 79, 5073 (1957)
- [8] Reichert K.H., Meyer K.R., Makromol. Chem., 169, 163 (1973)
- [9] Kaminsky W., Miri M., Sinn H., Woldt R., Makromol. Chem., Rapid. Commun., 4, 417, (1983)
- [10] Wild F.R.W.P., Zsolnai L., Huttner G. & Brintzinger HH, J. Organomet. Chem., 232, 233-247 (1982)
- [11] Elias H.-G., “*Makromoleküle, Band 1: Struktur Synthese Eigenschaften*“, 5. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag Basel Heidelberg New York (1990).
- [12] Mülhaupt R., “*Novel polyolefin materials and processes: Overview and prospects*“, in Ziegler Catalysts, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, ISBN 3-540-58225-8, 35-55 (1995)
- [13] Goodall B.L., in Quirk RP (ed), Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Harword Academic Publ., New York, 4, Part A, 355-379 (1981)
- [14] Kashiwa N., Transition Metal Catalyzed Polymerizations Harword Academic Publ., New York, 4, Part A, 379-389 (1981)
- [15] Galli P., Haylock J.C., Makromol. Chem., Macromol. Symposium 66, 19-54 (1992)
- [16] Galli P., Haylock J.C., Prog. Polym. Sci., 16, 443-462 (1991)
- [17] www.basell-wesseling.de
- [18] www.borealisgroup.com
- [19] www.dow.com
- [20] Keii T., “*Heterogeneous kinetics – Theorie of Ziegler-Natta-Kaminski polymerization*“, Springer Verlag, ISBN 3-540-22957-4 (2004),
- [21] Luciani L., Kashiwa N., Barbe´ P.C., Toyota A., (Montedison, Mitsui Petrochemicals US4331561 (1982)

-
- [22] Albizzati E., Giannini U., Morini G., Smith C. A., Zeigler R. C., "Advances in propylene polymerization with $MgCl_2$ supported catalysts", in Ziegler Catalysts, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 413-425 (1995)
- [23] Chadwick J.C., Macromol Symp, 173, 21-35 (2001)
- [24] Choi K. Y., Ray W. H., "Recent developments in transition metal catalysed olefin polymerization - a survey. II. Propylene Polymerization", Rev. Macromol. Chem. Phys., 25, 1, 57-97 (1985)
- [25] Albizzati E., Bart J.C. U. Giannini, and Parody S., IUPAC International Symposium on Macromolecules, Florence (1980)
- [26] Han-Adebekun G. C., Ray W.H., "Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. XVII. Experimental study and model interpretation of some aspects of olefin polymerization over a $TiCl_4/MgCl_2$ catalyst.", J. Appl. Polym. Sci., 65, 1037-1052 (1997)
- [27] Chien, J.C.W., Hu, Y., J.Polym.Sci., Part A, 27, 897 (1989)
- [28] Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L.; "Polypropylene Handbook"; E. G. Moore, Ed.; Hanser: München (1996)
- [29] Sacchi M.C., Tritto I., Shan C., Mendichi R., Noristi L., Macromolecules, 24, 6823 (1991)
- [30] Shimizu F., Pater J. T. M., van Swaaij W. P. M., Weickert G., "Kinetic study of a highly active $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst in liquid pool propylene polymerization. II. The influence of alkyl aluminium and alkoxy silane on Catalyst activation and deactivation", J. Appl. Polym. Sci., 83, 2669-2679 (2002)
- [31] Spitz R., Bobichon C., Llauro-Darricades M., Guyot A., Duranel L., J. Macromol. Catal., 56, 156 (1989)
- [32] Härkönen, M., Seppälä, J.V., Salminen, H., Polym. J., 27, 256 (1995)
- [33] Bukatov G.D., Shepelev S.H., Zakharov V.A., Sergeev S.A., Yermakov, y.I., Makromol. Chem., 183, 2657 (1982)
- [34] Arlman E. J., Cossee P., "Ziegler-Natta Catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$ ", J Catal, 3, 99-104 (1964)
- [35] Cossee P., "Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts", J Catal, 3, 80-88 (1964)
- [36] Cossee P., "The mechanism of Ziegler-Natta polymerization II. Quantum chemical and crystal-chemical aspects", aus "The Stereochemistry of Macromolecules", A.D. Ketley (Hrsg.), Dekker, New York (1967).
- [37] Dotson N. A., Galván R., Laurence R. L., Tirrell M., "Polymerization Process Modeling", VCH Publishers Inc., New York (1996).
- [38] Busico V., Cipullo R., Corradini P., "Hydrooligomerization of propene: a "fingerprint" of a Ziegler-Natta catalyst. 1. preliminary results for magnesium chloride-supported systems.", Makromol. Chem., Rapid. Commun., 13, 15-20 (1992)
- [39] Vessely K., Ambroz J., Vilim R., Hamerik O., J. Polym. Sci., 55, 25 (1961)

-
- [40] Corradini P., Busico V., Guerra G., *Comprehensive Polym. Sci.* 4, 29 Pergamon Press, Oxford (1988)
- [41] Missen Cf.R.W., Mims C.A., Saville B.A., "*Chemical reaction engineering and kinetics*", John Wiley&Sons, Inc., New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapoore-Toronto (1999), Kap.8.5
- [42] Buls U.W., Higgins T.L., *J. Polym. Sci.*, A-1, 8, 1025 (1970)
- [43] Schmeal W.R., Street I.R., *AIChE J.*, 17, 1188 (1971)
- [44] Singh D., Merrill R.P., *Macromolecules*, 4, 599 (1971)
- [45] Floyd S., Mann G.E., Ray W.H., "*Catalytic polymerization of olefins*", S. 339, (eds, T. Keii, K.Soga), Kodansha, Tokyo, Elevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1986)
- [46] Meier G.B., Weickert G., Van Swaaij W.P.M., "*Gas-phase polymerization of propylene: reaction kinetics and molecular weight distribution*", *J. Polym. Sci. Part A*, 39, 500, 513 (2001)
- [47] Baerns M., Hofmann H., Renken A., „*Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1: Chemische Reaktionstechnik*“, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999).
- [48] Samson J. J. C., Weickert G., Heerze A. E., Westerterp K. R., "*Liquid phase polymerization of propylene with a highly active catalyst*", *AIChE*, 44, 6, 1424-1437 (1998)
- [49] Samson J. J. C., van Middelkoop B., Weickert G., Westerterp K. R., "*Gas phase polymerization of propylene with a highly active Ziegler-Natta catalyst*", *AIChE*, 45, 1548-1558 (1999)
- [50] Bartke M., "*Gasphasenpolymerisation von Butadien - Kinetische Untersuchungen im Minireaktor und Modellierung*", Dissertation, ISBN 3-89820-334-4, Technische Universität Berlin (2002)
- [51] Singh D., Merrill R.P., "*Molecular weight distribution of polyethylene produced by Ziegler-Natta Catalysts*", *Macromolecules*, 4, 5, 599-604 (1971)
- [52] Flory, P.J., "*Principles of polymer chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1953)
- [53] Natta G., *J. Polym. Sci.*, 34, 21 (1959)
- [54] Wesslau H., *Macromol. Chem.*, 26, 102 (1958)
- [55] Liu B., Matsuoka H., Terano M., "Stopped-flow techniques in Ziegler catalysis", *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 22, 1, 1-24 (2001),
- [56] Largo-Cabarerio J., Guzman J., *Macromolecules*, 12, 131 (1979)
- [57] Zöllner K., "*Modellierung der Gasphasenpolymerisation von Butadien basierend auf Experimenten in der gerührten Schüttung und am Einzelpartikel*", Dissertaion, Technische Universität Berlin (2000)
- [58] Ihmels C., "*Metallocenkatalysierte Gasphasenpolymerisation von Ethylen in einem Minireaktor*", Dissertation, Technische Universität Berlin (2004)

-
- [59] Abboud M., "Video microscopy studies on growth kinetics of single catalyst particles during olefin polymerisation", Dissertation, ISBN3-8322-4331-3, Technische Universität Berlin (2005)
- [60] Schnell D., Fink G., *Angew. Makromol. Chem.*, 39, 131 (1974)
- [61] Keii T., Terano M., Kimura K., Ishii K., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 8, 583 (1987)
- [62] Zakharov V.A, Bukatov G.D., Yermakov, Y.I., *Adv. Polym. Sci.*, 51, 61 (1983)
- [63] Tait P.T.J., *Int. Sympos. "40 years Ziegler Catalysts"*, 13, Freiberg, Sept (1993)
- [64] Keii T., Suzuki E., Tamura M., Doi Y., *Makromol. Chem.*, 183, 2285 (1982)
- [65] Jacobson F.I., *Proceedings IUPAC Macro, 28th Macromol. Symposium, Amherst, USA*, (1982)
- [66] Chien J.C.W., Sugimoto R., *J Polym Sci, Part A: Polym. Chem.* 29, 459 (1991),
- [67] Chien J.C.W., Tsai W.M., *Makromol. Chem. Suppl.*, 66, 141 (1993)
- [68] Eberstein C., "Gasphasenpolymerisation von Butadien - Kinetik, Partikelbildung und Modellierung", Dissertation, Technische Universität Berlin (1997)
- [69] Schmeal W. R., Street J. R., "Polymerization in expanding catalyst particles", *AIChE J.*, 17, 1188-1197 (1971)
- [70] Floyd S., Heiskanen T., Taylor T. W., Mann G. E., Ray W. H., "Polymerization of olefins through heterogenous catalysis. VI. Effect of particle heat and mass transfer on polymerization behaviour and polymer properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 1021-1065 (1987)
- [71] E. J. Nagel, V. A. Kirillov, W. H. Ray, "Prediction of molecular weight distribution for high-density polyolefins", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 372-379 (1980)
- [72] Froment G. F., Bischoff K. B., "Chemical reactor analysis and design", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore (1990).
- [73] W. E. Ranz, W. R. Marshall, "Evaporation from drops". Part I, *Chem. Eng. Prog.*, 48, 141-146 (1952)
- [74] Gmehling J., Kolbe B., "Thermodynamik", 2. Aufl., VCH, Weinheim (1992).
- [75] Münster A., "Chemische Thermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- [76] Van der Waals, J.D., Dissertation, Leiden (1873)
- [77] Redlich O., Kwong J.N.S., *Chem. Rev.* 44, 233 (1949)
- [78] Soave G., *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197 (1972)
- [79] Peng D.Y., Robinson, D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* 15, 59 (1976)
- [80] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., "The properties of gases & liquids"; fourth Ed (1987) ISBN: 0-07-051799-1
- [81] Church P. L., Prausnitz J. M., *Ind. Eng. Chem.*, 59(6), 17 (1967)
- [82] Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 7th ed., McGraw-Hill, New York (2005).

-
- [83] Crank J., Park G. S., "Diffusion in polymers", Academic Press, London, (1968)
- [84] van Krevelen, D.W., "Properties of polymers", Elsevier Scientific, Amsterdam, (1976)
- [85] Hutchinson R. A., Ray W. H., "Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. VIII. Monomer sorption effects", J. Appl. Polym. Sci., 41, 51-81, (1990)
- [86] Stannet V.; Yasuda H.; Crystalline Olefin Polymers Part II, Raff, R. M. V.; Daak, K. W., Eds., Interscience Publishers, New York, 131 (1964)
- [87] Garmatter B.; Dissertation, ISBN 3-933346-50-9, Technische Universität Berlin (1999)
- [88] Denifl P., Leinonen, T., EP-1 273 595 A1 (2001)
- [89] Garoff T., Leinonen T., Iskola E., EP-0 586 390 B1 (1997)
- [90] Schabel, W.; Mamaliga, I.; Kind, M.; Chemie Ingenieur Technik, 75, 36 (2003)
- [91] Banat, Y.; Parasu Veera, U.; Weickert, G.; Proceedings of 2nd ECOREP, Lyon, France, July 1-4 (2002)
- [92] Gorval, E. G.; Svejda, P.; Ind. Eng. Chem. Res., 40, 814 (2001)
- [93] Novak, A.; Kosek*, J.; Snita, D.; Marek, M.; ECOREP II: European Conference on the reaction engineering of polyolefins, Lyon, France (2002)
- [94] Slipecevic, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; J. Appl. Polym. Sci., 78, 464 (2000)
- [95] Sato, Y.; Takikawa, T.; Sorakubo, A.; Takishima, S.; Masuoka, H.; Imaizumi, M., Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4813 (2000)
- [96] Wunderlich B., Macromolekular Physics, Academic Press, New York, 63 (1980)
- [97] Quirk, R. P.; Alsamarraie, M. A. A., "Physical constants of Polypropylene"; Brandrup, J.; Immergut, E. H., Eds.; Polymer Handbook, 3rd ed.; Wiley: New York (1989)
- [98] Van der Ven S., "Polypropylene and other polyolefins" Elsevier, Amsterdam (1990)
- [99] Pater J. T. M., Weickert G., van Swaaij W. P. M., "Polymerization of liquid propylene with a fourth-generation Ziegler-Natta Catalyst: influence of temperature, hydrogen, monomer concentration, and prepolymerization method on powder morphology", J. Appl. Polym. Sci., 87, 1421-1435 (2003)
- [100] Abboud M., Denifl P., Reichert K.-H., "Fragmentation of Ziegler-Natta catalyst particles during propylene polymerization", Macrom. Mater. Eng., 290, 558-564 (2004)
- [101] Stern, S. A., Mullhaupt, J. T.; Gareis, P. J.; AIChE J., 15, 64 (1969)
- [102] VDI Wärmesatlas, elektronische Version, Springer Verlag (1998)
- [103] Barton A.F.M., "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters", CRC Press, Boca Raton, Fl. P. 284 (1990)
- [104] Aminabhavi T.M., Phayde H. T. S., Ortego J. D., "A study of sorption/desorption and diffusion of n-alkanes and aliphatic hydrocarbons into polymeric blends of ethylene-propylene random co-polymer and isotactic polypropylene in the temperature interval of 25 to 70°C", J. Poly. Eng., 16, 121 (1996)

-
- [105] Bradford M. L., Thodos G. "Solubility Parameters of Hydrocarbons", Can J Chem Eng , 44, 345 (1966)
- [106] Zechlin J., Hauschild K., Fink G., "Silica supported metallocene/MAO-systems: comparison of the polypropylene growth during bulk phase polymerization with slurry phase experiments", Macromol. Chem. and Phys., 201, 597-603 (2000)
- [107] Shimizu F., Pater J. T. M., Weickert G., "Three-site mechanism and molecular weight: time dependency in liquid propylene batch polymerization using a $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst", J. Appl. Polym. Sci., 81, 1035-1047 (2001)
- [108] Al-Haj Ali M. Betlem B., Roffel B. and Weickert G., "Hydrogen response in liquid propylene polymerization: towards a generalized model", AIChE, 52, 5, 1866-1876, (2006)
- [109] Tupe R.R., "Tubular reactor for liquid-phase propylene polymerization" Doktorarbeit, Universität Twente, Enschede (2006)
- [110] Lehmann T., "Modellierung der Gasphasen-Polymerisation von Propen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren – Kinetik und Transportphänomene", Studienarbeit, Technische Universität Berlin (2005)
- [111] Brockmeier N. F., Rogan J. B., "Propylene polymerization kinetics in a semibatch reactor by use of a supported catalyst", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 2, 278-283, (1985)
- [112] Suzuki E., Tamura M., Doi Y., Keii T. Macromol. Chem., 180, 2235 (1979)
- [113] Doi Y, Murata M., Yano K., Keii T., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 580 (1982)
- [114] Giannini, Makromol. Chem. Suppl., 5, 216 (1981)
- [115] Tait P. J. T., Zohuri G. H., Kells A. M., McKenzie I. D., "Kinetic studies on propene polymerization using magnesium dichloride supported Ziegler-Natta catalysts", Ziegler Catalysts ISBN 3-540-58225-8, 343-361 (1995)
- [116] Eisele P., Killpack R., Propene, aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Electronic Release, W. Bailey (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim (2004).
- [117] Heggs T. G., Polyolefins, aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. Aufl., Electronic Release, W. Bailey (Hrsg.), Verlag Chemie, Weinheim (2004).
- [118] J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore (1989).
- [119] DIN 66145
- [120] Thomas J. M., Thomas W. J., "Principles and practice of heterogenous catalysis", Wiley-VCH, Weinheim New York Chichester (1996).