

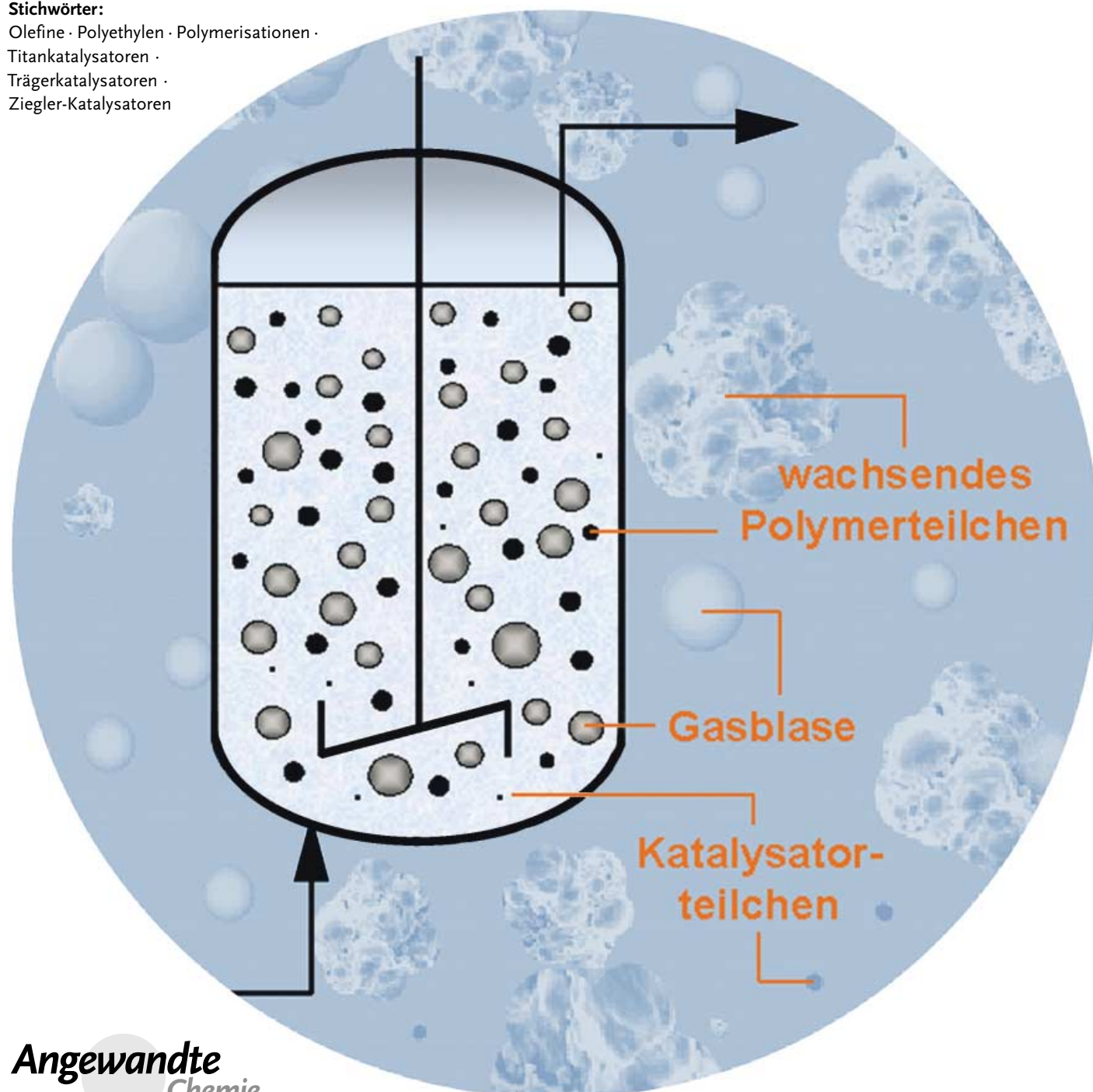
50 Jahre Ziegler-Katalysatoren

Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung

Ludwig L. Böhm*

Stichwörter:

Olefine · Polyethylen · Polymerisationen ·
Titankatalysatoren ·
Trägerkatalysatoren ·
Ziegler-Katalysatoren



Angewandte
Chemie

Vor einem halben Jahrhundert entdeckten Karl Ziegler und Mitarbeiter die Synthese von Polyethylenen bei niedrigen Drücken und mäßig hohen Temperaturen mit Übergangsmetallkatalysatoren der 4. Nebengruppe und aluminiumorganischen Verbindungen als Cokatalysatoren. Die 50 Jahre bis heute sind eine Innovationsgeschichte in Wissenschaft und Industrie, der Entwicklung hochaktiver Katalysatoren und eines großtechnischen Prozesses auf der Grundlage eines detaillierten Verständnisses aller relevanter chemischer und physikalischer Vorgänge auf allen Größenskalen. Katalysatoren, Verfahren und Produkte werden auch heute ständig weiterentwickelt, Zeichen dafür, dass das Potenzial dieses Polymerisationsprozesses noch nicht vollständig ausgeschöpft ist. Ziel dieser Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist, noch bessere Eigenschaftskombinationen der Produkte bei noch geringeren Herstellkosten zu erreichen und andere Werkstoffe wie Glas, Papier, Stahl, Beton in bestimmten Anwendungen zu ersetzen, da Polyethylene im Hinblick auf Ressourcenschonung die besseren Problemlösungen erbringen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5163
2. Aktive Zentren, Polymerisationsmechanismus, hochaktive Katalysatoren	5164
3. Fällungspolymerisation, Teilchenbildungsprozess, Mikroreaktoren	5168
4. Modellierung des Polymerisationsreaktors: Makro-, Meso- und Mikroskala	5172
5. Maßgeschneiderte Polyethylene hoher Dichte	5176
6. Ausblick	5180

1. Einleitung

In seinem Nobel-Vortrag^[1] erinnert sich Karl Ziegler an die Entdeckung der katalytischen Polymerisation von Ethylen in folgender Weise: „Die neue Entwicklung begann, als ich Ende 1953 zusammen mit Holzkamp, Breil und Martin während weniger Tage eines fast dramatischen Geschehens beobachtete, daß man das Gas Äthylen mit bestimmten, äußerst leicht herstellbaren Katalysatoren bei 100, 20, 5 Atmosphären und schließlich sogar bei Normaldruck mit großer Geschwindigkeit zu einem hochmolekularen Kunststoff polymerisieren kann“. Mit dieser Entdeckung,^[2,3] die auf grundlegenden Untersuchungen der Reaktionen von Ethylen mit metallorganischen Verbindungen vor allem des Aluminiums beruhte, hat Ziegler die Welt in zweifacher Hinsicht verändert: Zum einen hat er viele wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse mit metallorganischen Verbindungen angestoßen, zum anderen wurden seine Arbeiten von überragender Bedeutung für die industrielle Synthese von Polyolefinen.^[4–6]

Die Herstellung von Polyethylenen durch Polymerisation von Ethylen bei Normaldruck oder Drücken bis 5 MPa und mäßig hohen Temperaturen bis 90°C mit metallorganischen Mischkatalysatoren, hergestellt durch Zusammenfügen von Alkylaluminium-Verbindungen und Übergangsmetallchloriden wie TiCl₄ in einem Kohlenwasserstoffgemisch (Benzin, Dieselöl), wurde innerhalb weniger Monate in ein industrielles Verfahren umgesetzt. Dieses Verfahren hat sich vor allem deshalb so schnell durchgesetzt, weil damit ein neues Polyethylen zugänglich wurde. Als Ziegler und Mitarbeiter diesen neuen Ansatz entdeckten, war die Polymerisation von Ethylen unter hohen Drücken bis 300 MPa und Temperaturen bis über 300°C bekannt und bereits seit 1938 als technisches Verfahren realisiert.^[7] Das katalytische Verfahren eröffnete den Zugang zu einem gegenüber dem Hochdruck-Polyethylen neuen, „härteren“ Polyethylen mit höherer

Kristallinität und damit höherer Härte und Steifigkeit (Elastizitätsmodul). Das hochdichte Polyethylen wurde als „Ein neues Polyäthylen“ in den Markt eingeführt.^[8] Mit diesem Material – vor allem bekannt geworden unter dem Markennamen Hostalen – waren neue Anwendungen möglich, bei denen die höhere Steifigkeit, aber auch andere Materialeigenschaften bei der Verarbeitung und im Endprodukt von anwendungstechnischem Vorteil waren. Das „Polyethylen hoher Dichte“ (HDPE) hat das „Polyethylen niedriger Dichte“ (LDPE) nicht verdrängt, und beide Werkstoffe werden bis heute nebeneinander produziert und vermarktet, in manchen Fällen sogar miteinander gemischt, um verbesserte Eigenschaften zu erzielen.

Das technische Polymerisationsverfahren war eine Maßstabsvergrößerung des Laborverfahrens wie es Ziegler in seinem Nobel-Vortrag^[1] beschreibt, allerdings mit der Zielsetzung, es in einen kontinuierlichen Prozess zu übertragen. Die Übertragung in den industriellen Maßstab konnte deshalb innerhalb weniger Monate realisiert werden.^[9,10] Nach der Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage erkannte man bald die Herausforderungen zur Weiterentwicklung. Die von Ziegler und Mitarbeitern entdeckten und beschriebenen Katalysatoren waren zu wenig aktiv. Die Katalysatorproduktivität war so niedrig, dass die Katalysatorkomponenten nach der Polymerisation zerstört und ganz oder teilweise aus dem Polyethylen entfernt werden mussten, um ein vermarktbare Produkt zu erhalten. Das wichtigste Ziel war also, hochaktive Katalysatoren zu entwickeln, die so wenig Katalysatorrückstände im Polymer erzeugten, dass sie darin verbleiben

[*] Prof. Dr. L. L. Böhm
Basell Polyolefine GmbH
Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt (Deutschland)
Fax: (+49) 69-305-3305
E-mail: ludwig.boehm@basell.com

konnten. Diese Aufgabe wurde in überzeugender Weise gelöst.^[11]

Das Verfahren musste aber auch so umgestaltet werden, dass verbesserte Produkte für bereits bekannte Anwendungen oder Produkte für neue Anwendungen produziert werden konnten. Das katalytische Polymerisationsverfahren weist eine beachtliche Flexibilität und Variationsbreite auf. Die Polymereigenschaften werden durch Copolymerisation mit 1-Olefinen^[12,13] und durch die Regelung der mittleren Kettenlänge mit Wasserstoff^[14] in einfacher Weise in weiten Bereichen verändert, aber auch gezielt eingestellt. Somit erfüllt das Verfahren alle Voraussetzungen, durch Einsatz leicht zugänglicher und im technischen Verfahren leicht handhabbarer Ausgangsstoffe – Ethylen, 1-Olefine und Wasserstoff – eine breite Palette von Polyethylenen mit unterschiedlichen Dichten und mittleren Molmassen herzustellen. Die Produktpalette beginnt bei Oligomeren und Wachsen mit Molmassen von unter 1000 bis 10.000 g mol⁻¹ und endet bei ultrahochmolekularen Polyethylenen mit Molmassen von mehr als 1 000 000 g mol⁻¹.

Die Entwicklung zum heutigen Verfahren mit dem heute zugänglichen Produktportfolio ist über mehrere Stufen verlaufen, wobei Ergebnisse aus der Grundlagenforschung und Entwicklungen in der industriellen Forschung sich in hohem Maße beeinflusst und gegenseitig ergänzt haben. Das Ziegler-Suspensionsverfahren hat heute ein Produktionsvolumen von etwa 8 Mta⁻¹ erreicht und wird neben dem Hochdruckverfahren und anderen Niederdruckverfahren (Phillips-Suspensionsverfahren, Gasphasenverfahren, Lösungsverfahren) weltweit betrieben.^[15]

2. Aktive Zentren, Polymerisationsmechanismus, hochaktive Katalysatoren

In seinem Nobel-Vortrag^[1] beschreibt Ziegler die Herstellung des Katalysators so: „Der in dem gezeigten Versuch verwandte Katalysator entsteht beim Mischen von Triäthylaluminium oder Diäthylaluminiumchlorid mit Titan-tetrachlorid“. Bei diesem Prozess in Dieselöl oder Benzin fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der überwiegend aus TiCl₃ besteht,^[16] daneben befinden sich noch Alkylaluminium-Verbindungen im Reaktionssystem. Es war nicht bekannt, an welchen aktiven Zentren und in welcher Weise die Polymerkette aufgebaut wird. Die Polymerisation konnte an der Titan-, der Aluminiumverbindung oder an einem Titan-

Aluminium-Komplex ablaufen. Es ist nachvollziehbar, dass eine so bedeutende Entdeckung das Interesse vieler Arbeitsgruppen gefunden hat, und selbstverständlich entbrannte eine Diskussion darüber, wie diese Katalysatoren Ethylen in Polyethylen umwandeln können. Hierzu wurden unterschiedliche Modellvorstellungen und Reaktionsmechanismen entwickelt.^[17] Nachdem gezeigt werden konnte, dass metallorganische Titanverbindungen in Gegenwart von TiCl₃ oder TiCl₂ und bei Abwesenheit von Alkylaluminium-Verbindungen polymerisationsaktiv sind, wurde als gesichert angesehen, dass das Monomer in eine Ti-C-Bindung inseriert.^[18] Darauf hat Natta^[4] schon früh hingewiesen. Die Polymerkette wird also am Titanzentrum aufgebaut. Cossee^[19] entwickelte ein Modell, das den katalytischen Polymerisationsprozess von Ethylen und 1-Olefinen an einem Titanzentrum erklärt. Der katalytische Zyklus (Abbildung 1) beginnt mit der Side-on-Komplexierung des Ethylens an diesem Zentrum. Dabei wird die C-C-Doppelbindung aktiviert, sodass nachfolgend eine Insertion über einen cyclischen Übergangszustand in die Ti-C-Bindung erfolgen kann. Die Polymerkette wird dabei um eine Monomereinheit verlängert, und die Koordinationsstelle wird für das nächste Monomermolekül zur Komplexbildung frei.

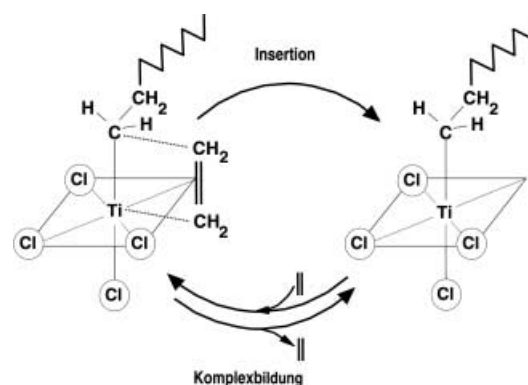


Abbildung 1. Katalytischer Zyklus der Ethylenpolymerisation an einem heterogenen TiCl₃-Katalysator nach Cossee und Arlman.

Zusammen mit Arlman konnte Cossee^[19] auch erklären, in welcher Weise aktive Zentren an der Oberfläche von TiCl₃ mit Alkylaluminium-Verbindungen entstehen.^[20] Die Chlorid-Ionen bilden eine dichteste Kugelpackung, in deren Zwischenräumen sich die wesentlich kleineren Titankationen befinden. Jedes Titankation ist im TiCl₃-Kristall oktaedrisch von sechs Chlorid-Ionen umgeben. Wie in Abbildung 2 dargestellt, sind an der Oberfläche Titanzentren und Chlorid-Ionen exponiert und damit für andere Komponenten zugänglich. Eines der Chlorid-Ionen ist so exponiert, dass es mit Alkylaluminium-Verbindungen reagieren und gegen Alkylgruppen ausgetauscht werden kann. Dadurch entsteht eine Ti-C-Bindung an der Oberfläche des TiCl₃-Partikels. In diese Ti-C-Bindung kann das Ethylen inserieren, sofern am Titanzentrum zusätzlich eine freie Stelle zur Komplexbildung des Ethylens vorhanden ist. Wenn ein Ethylenmolekül an das Titan koordiniert, so bildet sich der in Abbildung 2 darge-



Ludwig Böhm, geboren 1941 in Friedrichshafen am Bodensee, studierte Chemie in Mainz. Nach seiner Promotion bei Prof. G. V. Schulz über die anionische Polymerisation von Styrol wechselte er 1972 zur Hoechst AG in die Polyolefin-Forschung. 1988 habilitierte er an der RWTH Aachen mit einer Arbeit über hochaktive Ziegler-Katalysatoren und nimmt seitdem eine Vorlesungstätigkeit zu Technischen Polymerisationsprozessen wahr. Zurzeit ist er in der Forschung und Entwicklung von Basell Polyolefins tätig.

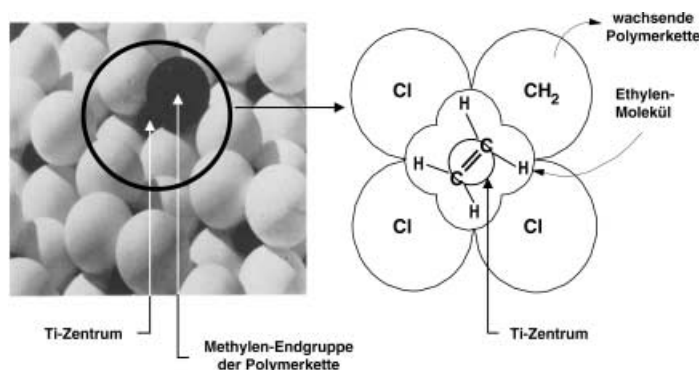


Abbildung 2. Topologie der δ - TiCl_3 -Oberfläche (links) und Struktur des aktiven Zentrums mit einem komplexierten Ethylenmolekül (rechts). Die an Ti gebundene Methylen-Endgruppe der Alkylkette ist schwarz gekennzeichnet.

stellte Komplex. Die an der Oberfläche des TiCl_3 -Partikels befindlichen drei Chlorid-Ionen und die CH_2 -Gruppe der Alkylkette sind gezeigt. Das im Innern des Kristalls als nächster Nachbar zum Titankation befindliche Chlorid-Ion ist nicht erkennbar. Die 6. Koordinationsstelle des Titans ist mit dem Ethylenmolekül besetzt. Aus diesem Übergangszustand heraus erfolgt die Insertion des Ethylens in die Ti-C-Bindung. Damit ist der in Abbildung 1 formulierte katalytische Zyklus einmal durchlaufen. Die Polymerkette wächst dabei aus der Oberfläche des heterogenen Katalysators heraus.

Die von Cossee und Arlman entwickelte Modellvorstellung des katalytischen Polymerisationsprozesses von Ethylen mit heterogenen Titan-Katalysatoren und Alkylaluminium-Verbindungen als Kokatalysatoren ist in Übereinstimmung mit dem von Rideal beschriebenen katalytischen Prozess.^[21] Dem Rideal-Mechanismus zufolge reagiert an der Oberfläche

des heterogenen Katalysators ein kovalent gebundenes Atom oder ein Molekülfragment mit einem komplexierten Molekül. Entscheidend ist, dass die kovalente Bindung dabei erhalten bleibt oder sich in eine andere ebenfalls kovalente Bindung umwandelt, wobei die Koordinationsstelle wieder frei wird. Die in Abbildung 1 dargestellte Polymerisation von Ethylen folgt diesem Mechanismus. Bei jedem Insertionsschritt bildet sich unter Einschub des aktivierten, komplexierten Monomers eine neue Ti-C-Bindung, und die Koordinationsstelle wird für das nächste Monomermolekül wieder frei.

Neben dem Kettenwachstum als der wichtigsten Reaktion (mit dem Monomer als Reaktionspartner) finden am aktiven Zentrum noch weitere Reaktionen statt: die β -H-Eliminierung, die zur Ablösung der Polymerkette vom aktiven Zentrum unter Bildung einer Vinylgruppe am Kettenende des Polymermoleküls führt, und der Kettenabbruch mit Wasserstoff und Alkylaluminium-Verbindungen. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3^[22] dargestellt. Zur besseren Übersicht ist das aktive Zentrum mit „Cat“ gekennzeichnet. „Cat“ bezeichnet alle Teile des aktiven Komplexes an der Oberfläche des heterogenen Katalysators mit Ausnahme der freien Koordinationsstelle und der Ti-C-Bindung (wie in Abbildung 4 gezeigt).

Nach dem Schema in Abbildung 3 können alle Reaktionen am aktiven Zentrum entsprechend dem Rideal-Mechanismus^[21] dargestellt werden: Reaktion (1) ist die Komplexierung und Aktivierung des Ethylens; sie ist reversibel. Aus diesem Zustand heraus erfolgt die Insertion des Monomers in die Ti-C-Bindung (2) oder aber in weit untergeordnetem Maße die β -H-Eliminierung unter Übertragung eines Wasserstoffatoms aus der β -Position der Polymerkette

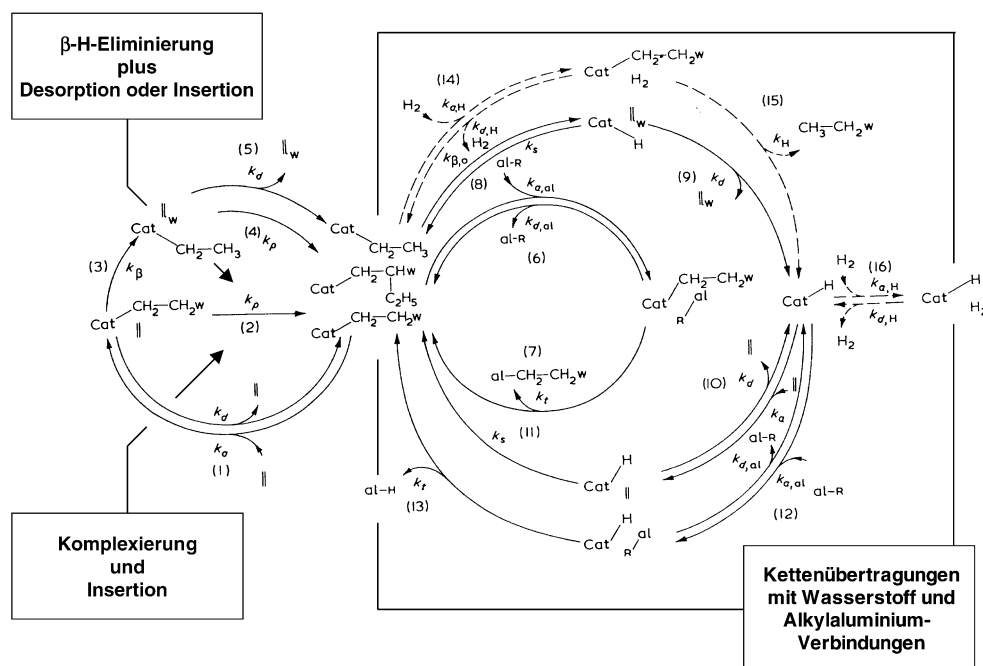


Abbildung 3. Reaktionsmechanismus der katalytischen Polymerisation von Ethylen mit Ti-Katalysatoren. $\text{al} = \frac{1}{3} \text{Al}$, $\text{R} = (\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, w = wachsende Polymerkette, \parallel = Ethylenmolekül; alle Konstanten sind Elementarprozessen zugeordnet.

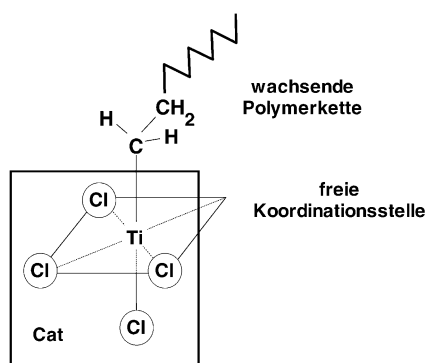


Abbildung 4. Aktives Zentrum „Cat“ (siehe Abbildung 3).

auf das Ethylen unter Bildung einer Vinyl-Endgruppe an der Polymerkette und einer Ethylgruppe am Ti-Zentrum (3). Die Insertion wird als nichtreversibel dargestellt, weil die Konzentration von in Kohlenwasserstoffen gelöstem Ethylen im Gleichgewicht mit festem, teilkristallinem Polyethylen nach Berechnungen aus thermodynamischen Daten $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ bei der Reaktionstemperatur von 80°C beträgt.^[23,24]

Die bei der β -H-Eliminierung entstehende Vinylgruppe kann sich entweder vom aktiven Zentrum abspalten (5), womit der Wachstumsprozess dieser Kette beendet wäre, oder aber im nächsten Reaktionsschritt erneut in die Ti-C-Bindung der Ethylgruppe inseriert werden (4). Dadurch entsteht eine Ethylseitenkette an der wachsenden Polymerkette. Das Verhältnis von Wachstumsreaktion zu β -H-Eliminierung liegt bei 80°C bei etwa $10^4:1$.^[25] Diese alternativen Reaktionswege führen, wie in Abbildung 3 angegeben, zu unterschiedlichen kovalent an das Titan gebundenen Alkylgruppen.

Neben diesen Reaktionen laufen in einem zweiten Reaktionszyklus mehrere Kettenübertragungen ab: mit der Alkylaluminium-Verbindung (Abbildung 3, Reaktionen 6,7), durch β -H-Eliminierung unter Bildung einer Ti-H-Bindung (8,9) und Überführung dieser Ti-H-Bindung in eine Ti-C-Bindung durch Insertion von Ethylen (10,11) oder die Substitution dieses Wasserstoffatoms durch die Alkylgruppe einer Alkylaluminium-Verbindung (12,13). Die bei weitem wichtigste und für das technische Verfahren bedeutendste Übertragungsreaktion findet mit Wasserstoff statt (14,15).^[14] Die dabei gebildete Ti-H-Bindung kann über die Reaktionswege (10,11) oder (12,13) in eine Ti-C-Bindung zurückverwandelt und damit in den Kettenwachstumszyklus erneut eingebracht werden. Das Gleichgewicht (16) beschreibt als wichtige Nebenreaktion die reversible Inhibierung eines aktiven Zentrums durch Wasserstoff. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators deutlich reduziert.

Das in Abbildung 3 dargestellte Reaktionsschema beschreibt in geschlossener Form den katalytischen Polymerisationsprozess mit einem Ziegler-Titan-Katalysator und Alkylaluminium-Verbindungen als Cokatalysatoren. Alle Reaktionszyklen folgen dem Rideal-Mechanismus,^[21] und die Kettenlängenregelung mit Wasserstoff ist enthalten. Das Reaktionsschema beschreibt zwar nur die Homopolymerisation von Ethylen, kann aber auch auf die Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen erweitert werden. Für die binäre

Copolymerisation wurde dieser Schritt vollzogen. Die mit diesem Reaktionsschema und seiner Erweiterung auf die binäre Copolymerisation^[13] abgeleiteten kinetischen Gleichungen ermöglichen eine umfassende Beschreibung des Polymerisationsprozesses und die Bestimmung der kinetischen Parameter aus experimentellen Daten.^[25,26]

Weil sich ausschließlich an der Oberfläche des heterogenen TiCl_3 -Katalysators aktive Ti-Zentren befinden, sind nur wenige Ti-Atome an der Polymerisation beteiligt. Im Verhältnis zur Gesamtzahl der Ti-Kationen im TiCl_3 -Kristall sind das bei einer Kristallitgröße von $1 \mu\text{m}$ etwa $10^{-3} \text{ Äquiv. mol}^{-1}$, d.h., von 1000 Ti-Zentren steht nur eines für den katalytischen Prozess zur Verfügung. Mit solchen Katalysatoren erreicht man im technischen Verfahren Katalysatorproduktivitäten^[11] von unter 10 kg g^{-1} , entsprechend einem Ti-Gehalt im Polymer von 100 ppm. Dieser hohe Ti-Gehalt vor allem in Kombination mit hohen Anteilen an Chlorid-Ionen aus TiCl_3 und Alkylaluminiumchloriden führte dazu, dass solche Polyethylene bei Kontakt mit Feuchtigkeit Salzsäure freisetzen, die bei der Granulierung und Verarbeitung Extruder und Werkzeuge korrodierten. Es war also zwingend notwendig, die Katalysator- und Cokatalysatorrückstände im Polyethylen zu zersetzen und die Reaktionsprodukte aus dem Polyethylen sehr weitgehend zu entfernen. Dies war technisch aufwändig und folglich mit hohen Kosten verbunden.^[11]

Die Katalysatorproduktivität musste um etwa den Faktor 100 oder mehr angehoben werden, aber wie? Im Prinzip waren folgende Wege möglich: die Anhebung der Zahl der aktiven Zentren an der Oberfläche des heterogenen Katalysators um etwa den Faktor 100 oder die Anhebung der Bruttowachstumskonstanten um den gleichen Faktor. Eine Kombination beider Wege sollte auch zum Erfolg führen.

Um mehr Ti-Zentren an der Oberfläche des Katalysators verfügbar zu machen, musste die spezifische Oberfläche vergrößert werden. Dieser Ansatz konnte auf zwei Wegen realisiert werden: Bei der Umsetzung von TiCl_4 mit Isoprenylaluminium in Benzin bei 0°C fällt ein TiCl_3 -Katalysator aus, dessen Aktivität deutlich höher ist als die von TiCl_3 -Katalysatoren, die bei der Umsetzung von TiCl_4 bei höheren Temperaturen mit anderen Alkylaluminium-Verbindungen gebildet werden.^[27] Isoprenylaluminium^[28] ist eine höhermolekulare aluminiumorganische Verbindung, bei deren Umsetzung mit TiCl_4 ein TiCl_3 -Niederschlag entsteht, der aus deutlich kleineren Kristalliten mit deutlich angehobener spezifischer Oberfläche besteht. Dieser Katalysator erreicht noch nicht das Ziel, aber er zeichnet sich durch eine deutlich gesteigerte Aktivität aus und kann in einem Syntheseschritt hergestellt werden. Die Katalysatorproduktivität^[11] liegt bei 20 kg g^{-1} im technischen Verfahren.

Der zweite Weg zu aktiveren TiCl_3 -Katalysatoren ist die Umsetzung von TiCl_4 in Benzin mit Diethylaluminiumchlorid ebenfalls bei 0°C . Bei dieser Umsetzung fällt TiCl_3 aus, das hohe Anteile von AlCl_3 enthält. Bei der anschließenden Behandlung mit langkettigen aliphatischen Diethern wie Diisooamylether AlCl_3 extrahiert. Dadurch entsteht eine poröse Partikelstruktur, aufgebaut aus 5 bis 10 nm großen Kristalliten. Anschließend wird erneut mit TiCl_4 behandelt.^[29] Mit diesem Prozess erreicht man eine Aktivitätssteigerung um maximal den Faktor 10 im technischen

Verfahren.^[30] Die Fixierung von TiCl_4 auf anorganischen Trägermaterialien brachte ebenfalls Aktivitätssteigerungen, jedoch nicht in dem geforderten Umfang.^[31]

Die Herstellung hochaktiver Katalysatoren („high mileage catalysts“) gelang erst durch die Fixierung von TiCl_4 auf der Oberfläche von Kristallwasser-freiem MgCl_2 als Träger.^[11,32] Die herausragende Stellung von MgCl_2 ergibt sich aus der gleichen Kristallstruktur von $\delta\text{-MgCl}_2$ und $\delta\text{-TiCl}_3$ und den nahezu übereinstimmenden Ionenradien und Gitterabständen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Kristallographische Daten von $\delta\text{-MgCl}_2$ und $\delta\text{-TiCl}_3$.

$\delta\text{-MgCl}_2$	$\delta\text{-TiCl}_3$
hexagonal dichteste Kugelpackung der Cl^- -Ionen	
$a = b = 3.63 \text{ \AA}$	$a = b = 3.54 \text{ \AA}$
$c = 5.93 \text{ \AA}$	$c = 5.86 \text{ \AA}$
oktaedrische Koordination der Kationen	
$\text{Mg-Cl } 1.23 \text{ \AA}$	$\text{Ti-Cl } 1.25 \text{ \AA}$
$\text{Mg}^{2+} 0.65 \text{ \AA}$	$\text{Ti}^{4+} 0.68 \text{ \AA}$
	$\text{Ti}^{3+} 0.76 \text{ \AA}$

Die Belegung der Oberfläche von MgCl_2 -Partikeln mit der Titankomponente und deren Überführung in aktive Zentren entsprechend dem Cossee-Arlman-Modell lässt sich anhand der Abbildungen 5–7 veranschaulichen.^[33]

Entlang der Kristallachsen [100] und [110] kann TiCl_4 adsorbiert werden (Abbildung 5). In mehreren Reaktionsschritten erfolgt dann die Überführung in die aktiven Zentren (Abbildung 6). Im ersten Schritt wird ein Chloroligand am Titanzentrum mit der Alkylaluminium-Verbindung gegen eine Alkylgruppe ausgetauscht. In einem nachfolgenden Reaktionsschritt wird Ti^{4+} zu Ti^{3+} unter Abspaltung eines Alkylradikals reduziert. Dieses Alkylradikal wird mit einem weiteren Alkylradikal desaktiviert. Durch diese beiden Reaktionen entsteht die freie Koordinationsstelle am Titan, an der dann ein Ethylenmolekül angelagert und aktiviert werden kann.

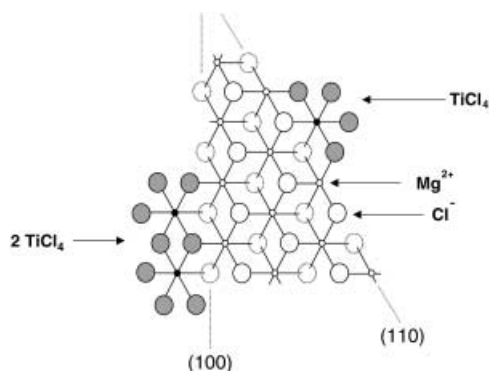


Abbildung 5: Epitaktische Fixierung von TiCl_4 auf der Oberfläche von $\delta\text{-MgCl}_2$.

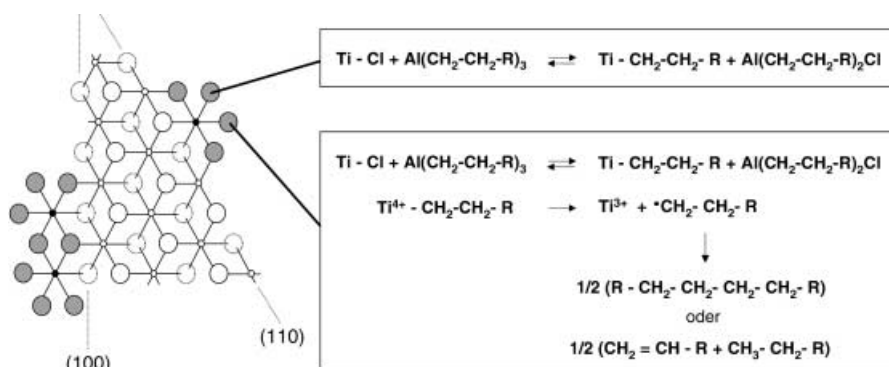


Abbildung 6: Bildung des aktiven Zentrums an der Oberfläche des MgCl_2 -Titan-Katalysators.

Durch den Austausch eines weiteren Chloroliganden durch eine Alkylgruppe (wiederum durch Umsetzung mit der Alkylaluminium-Verbindung) wird die Ti-C-Bindung erzeugt, die für die Insertion des Ethylens erforderlich ist. Damit ist die Bildung des aktiven Zentrums abgeschlossen. Die Struktur dieser aktiven Zentren entspricht dem von Cossee und Arlman postulierten aktiven Zentrum für die Polymerisation von Ethylen.

Alle in Abbildung 7 angegebenen Schritte 1–3 können im Polymerisationsreaktor ablaufen oder aber auch Teil der Katalysatorsynthese sein. Dabei wird der Katalysator mit dem Cokatalysator aktiviert (Schritte 1 und 2) und danach, falls erforderlich, mit Ethylen vopolymerisiert (Schritt 3; siehe auch Abschnitt 3 zum Teilchenbildungsprozess).

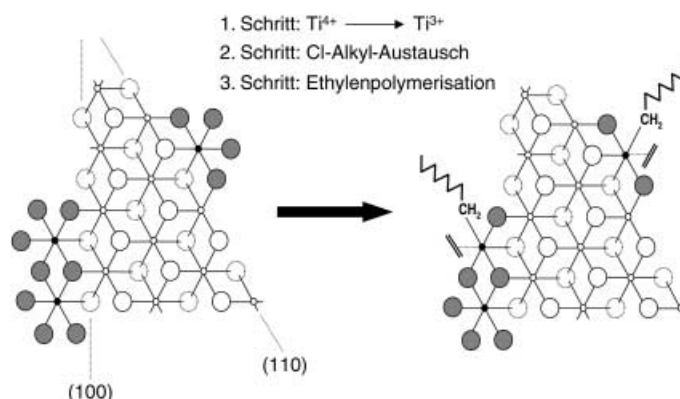


Abbildung 7: Aufbau des aktiven Zentrums an der Oberfläche des MgCl_2 -Titan-Katalysators.

Die Katalysatoren erreichen im technischen Verfahren die angestrebten Katalysatorproduktivitäten^[11,33] von 100 kg g^{-1} und darüber. Alle anderen Eigenschaften wie Regelung der mittleren Kettenlänge mit Wasserstoff und ausreichende Aktivität gegen höhere 1-Olefine, die zur Variation der Copolymerzusammensetzung und damit der Produkteigenschaften gefordert sind, bleiben erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivitätssteigerung im Wesentlichen auf dem höheren Anteil an aktiven Zentren beruht, der bei bis zu $0.8 \text{ \AAquiv. mol(Ti)}^{-1}$ liegt. Die Wachstumskonstanten verblei-

ben im Bereich von TiCl_3 -Katalysatoren (ca. $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 80°C).^[26]

Für die industrielle Nutzung war das Auffinden einfacher Katalysatorsynthesen von größter Wichtigkeit, um im technischen Verfahren in einem Kostenrahmen von maximal 20 € für Katalysator und Cokatalysator bezogen auf 1 t Polyethylen zu bleiben. Eine weitere Aufgabe war es, den MgCl_2 -Träger mit der geforderten Partikelmorphologie zu erzeugen (die Partikelmorphologie spielt eine entscheidende Rolle für das technische Verfahren, weil die Beladung des Polymerisationsreaktors mit dem Polymer davon abhängt (siehe Abschnitt 4)). Es gibt heute vier industriell genutzte Synthesewege, die diese Anforderungen erfüllen:

1. Festes MgCl_2 wird in Gegenwart von flüssigem TiCl_4 ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 < 0.15$) unter Schutzgas in einer Kugelmühle zermahlen.^[32] Dabei wird die spezifische Oberfläche des Feststoffs signifikant erhöht, und es entstehen Katalysatorpartikel, die aus sehr kleinen kristallinen Anteilen zusammengesetzt sind. Dieser Vorgang kann anhand der Verbreiterung der Röntgenreflexe nachgewiesen werden.^[32] An der Oberfläche der MgCl_2 -Kristallite wird während des Mahlvorgangs TiCl_4 wie bereits beschrieben fixiert (siehe Abbildung 5). Der Ti-Gehalt im fertigen Katalysator liegt bei etwa 4 Gew.-%. Durch das Aufbringen der Ti-Zentren auf den MgCl_2 -Träger mit hoher spezifischer Oberfläche entstehen Katalysatoren, deren Katalysatorproduktivität bezogen auf die polymerisationsaktive Komponente Titan um nahezu den Faktor 100 höher ist als die eines bereits optimierten TiCl_3 -Katalysators.^[34] Der entscheidende Nachteil dieses Herstellungsverfahrens ist die unzureichende und nicht gezielt einstellbare Partikelmorphologie.

2. MgCl_2 wird aus einer ethanolischen Lösung in einem Kohlenwasserstoffgemisch (Paraffinöl) bei höheren Temperaturen ausgefällt. Dadurch bilden sich Tröpfchen eines Komplexes von MgCl_2 mit n Molekülen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Nach der Verfestigung dieser Tröpfchen zu kugelförmigen Teilchen durch rasches Abkühlen wird mit TiCl_4 umgesetzt; Ti-Verbindungen, die nicht an MgCl_2 gebunden sind, werden anschließend mit Benzin ausgewaschen. Der Ti-Gehalt kann zwischen 1 und 4 Gew.-% eingestellt werden. Der große Vorteil dieses Herstellungsverfahrens liegt darin, dass kugelförmige Teilchen entstehen und dass Teilchengröße und Teilchenmorphologie (spezifische Oberfläche, Porosität) eingestellt werden können.^[35]

3. Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Alkylchloriden in Benzin:^[36] Hervorragende Katalysatoren mit Kugelform können durch Umsetzung von BOMAG (Butyloctylmagnesium) mit z.B. Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff synthetisiert werden. Bei dieser Reaktion fällt in Benzin eine feste Komponente aus, die überwiegend aus MgCl_2 besteht, jedoch auch Anteile von Alkylgruppen enthält. Der Fällungsprozess kann so geführt werden, dass sphärische Partikel mit mittleren Durchmessern von 10 bis 50 μm entstehen. Der Niederschlag wird wiederum mit einem großen Überschuss von Benzin gewaschen und in nachfolgenden Schritten mit TiCl_4 behandelt. Dabei werden etwa 1–4 Gew.-% Titan am Träger gebunden. Nichtgebundenes Titan wird mit Benzin entfernt.

4. Eine elegante Methode ist die Umsetzung von Magnesiumalkoholaten wie $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit TiCl_4 in Benzinen.^[11,37] Bei dieser Reaktion entstehen in einer ein- oder mehrstufigen Eintopfreaktion hochaktive Katalysatoren. Magnesiumalkoholate bilden Gitter mit Schichten aus Mg-Kationen und Alkoholat-Ionen und lockeren Zwischenschichten aus den Alkylketten der Alkoholate.^[38] Wie bei den Schichtsilicaten können sich in die Zwischenschichten Solventien einlagern und dabei die Schichten aufweiten sowie deren Zusammenhalt schwächen.^[39] Im Falle der Magnesiumalkoholate werden Kohlenwasserstoffe eingelagert. Bei der Umsetzung mit TiCl_4 findet in diesen Zwischenschichten eine chemische Reaktion statt, bei der MgCl_2 und $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ -Komponenten gebildet werden. Dabei wandelt sich das in Benzin suspendierte Magnesiummethanolat in den MgCl_2 -Träger bei gleichzeitiger Fixierung von TiCl_4 um. Die dabei entstehenden gelösten $\text{TiCl}_{4-n}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ -Komponenten werden mit Benzin ausgewaschen. Zwischen 5 und 6 Gew.-% Titan sind auf einem solchen Katalysator fixiert.

Trägerkatalysatoren auf Basis von MgCl_2 -fixiertem TiCl_4 sind heute die bevorzugten Katalysatoren für das Suspensionsverfahren in Benzin als Reaktionsmedium zur Herstellung von Polyethylenen. Die Katalysatoren sind in Benzin unlöslich und werden als feinteilige Suspension im technischen Polymerisationsverfahren eingesetzt. Sie erfüllen alle Anforderungen bezüglich Aktivität (die Katalysatorproduktivität erreicht im technischen Verfahren 100 kg g^{-1} und mehr), sind kostengünstig ($< 20 \text{ € pro t PE}$), mit Wasserstoff regelbar und können mit 1-Olefinen copolymerisiert werden, um die Produkteigenschaften breit und gezielt einstellen zu können.

3. Fällungspolymerisation, Teilchenbildungsprozess, Mikroreaktoren

Ziegler beschreibt die Fällungspolymerisation folgendermaßen: „Das Gas wird schnell absorbiert, in die zwei Liter Flüssigkeit bringt man leicht während einer Stunde etwa 300–400 Liter Äthylen hinein, und es fällt gleichzeitig ein fester Stoff aus, derart, daß nach Ablauf von etwa einer Stunde die Mischung breiartig geworden ist und sich kaum mehr rühren läßt. Zerstört man dann den braunen Katalysator durch Zugabe von etwas Alkohol und Einleiten von Luft, so wird der Niederschlag schneeweiß und kann abfiltriert werden; schließlich liegt er in Mengen von 300–500 g als ein Häufchen eines trockenen weißen Pulvers vor.“^[1] Dieses Experiment zeigte, dass das entstehende Polyethylen in Dieselöl oder Benzin nicht löslich ist und während der Polymerisation in Form eines Pulvers ausfällt und dass mit steigendem Polymergehalt eine Durchmischung des Reaktorinhalts zunehmend schwieriger wird. Beide Beobachtungen waren für das technische Verfahren von großer Bedeutung.

Das Phasendiagramm von Polyethylenen und gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Dieselöl) ist in Abbildung 8 dargestellt.^[40] Es weist eine Trübungskurve (1) auf, unterhalb der die Polymere in Kohlenwasserstoffen unlöslich sind. Die Lage der Trübungskurve wird vom Schmelzpunkt des Polymers (T_s) bestimmt. Je nach Schmelz-

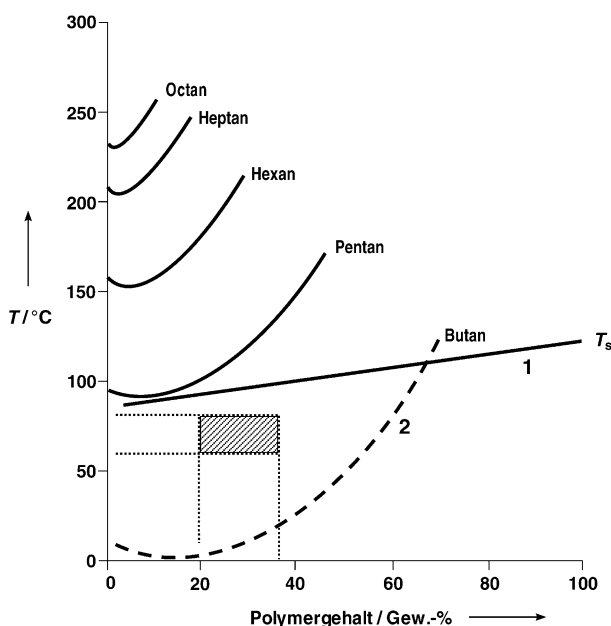


Abbildung 8. Phasendiagramm Polyethylen–aliphatische Kohlenwasserstoffe.

punkt liegen die Trübungskurven im höheren oder tieferen Temperaturbereich.^[41]

Für das Suspensionsverfahren ist es ohne Bedeutung, dass auch untere kritische Entmischungskurven (2) vorliegen. Hier trennt sich eine Lösung von Polyethylen im Kohlenwasserstoff in eine polymerreichere (Gel) und eine polymerärmere flüssige Phase (Sol). Diese Linien weisen aus, dass sie stark von der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs abhängen. Die Trübungskurven sind davon unabhängig.

Das technische Suspensionsverfahren wird bei Temperaturen unterhalb der Trübungskurve betrieben (siehe das Feld in Abbildung 8). In diesem Bereich fällt das Polymer während der Polymerisation aus. Diese Verfahrensweise ist von überragender technischer Bedeutung, weil unabhängig von der mittleren Molmasse des Polyethylens hohe Polymergehalte bei nur mäßig ansteigender Viskosität im Reaktor gefahren werden können. Hohe Polymerbelastungen in technischen Prozessen sind immer dann möglich, wenn das Polymer eine separate Phase in der kontinuierlichen flüssigen oder gasförmigen Phase bildet. Man bezeichnet solche Prozesse als heterogene Prozesse.^[42,43]

Bei der Suspensionspolymerisation liegt der Katalysator ebenfalls in Benzin suspendiert vor und wird so in den Polymerisationsreaktor eingetragen. Die Polymerisation findet dann an der äußeren und inneren Oberfläche der Katalysatorteilchen statt, wobei die Polymerketten, wie in Abschnitt 2 beschrieben, aus der Oberfläche des Katalysators herauswachsen und eine feste teilkristalline Phase bilden. Folglich wandelt sich das Katalysatorteilchen im Laufe der Polymerisation in ein Polymerteilchen um. Diesen Vorgang bezeichnet man als Teilchenbildungsprozess. Der Katalysator ist also Teil des Polymerpartikels, verbleibt somit vollständig im Polymer und wird

mit dem Polymer aus dem Reaktor ausgetragen. Um die Polymerisation aufrechtzuerhalten, muss ständig frischer Katalysator in den Reaktor nachdosiert werden.

Die beschriebenen Ti-Katalysatoren auf MgCl_2 -Träger bestehen aus Teilchen mit mittleren Durchmessern zwischen 10 und 100 μm . Die mittlere Teilchengröße kann bei der Katalysatorsynthese gezielt eingestellt werden. Die Partikel sind Agglomerate aus sehr viel kleineren Teilchen mit Durchmessern im nm-Bereich (Primärteilchen). Durch die Zusammenlagerung vieler solcher Primärteilchen entsteht ein Katalysatorteilchen mit hoher Porosität und großer spezifischer Oberfläche. Das Porenvolumen liegt bei 0,3 bis über $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, die spezifische Oberfläche bei 50 bis $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[26,34]

Die Katalysatorteilchen wandeln sich im Laufe der Polymerisation in folgender Weise in die Polymerteilchen um: Wenn an der Oberfläche der Primärteilchen Polyethylen gebildet wird und dabei eine feste, teilkristalline Phase entsteht, dann zerteilt dieses Polyethylen den Verbund von Primärteilchen. Um jedes dieser Katalysatorfragmente herum entsteht die Polymerphase, die sich durch Polymerbildung ständig weiter vergrößert. Dadurch werden die Katalysatorfragmente bei sich vergrößerndem Polymerteilchen über das gesamte Teilchenvolumen sehr gleichmäßig verteilt (Abbildung 9).

Die Form der Katalysatorteilchen bildet sich in der Form der Pulverteilchen des Polyethylens ab, d. h., Teilchenform und Teilchengrößenverteilung von Katalysator und Polymer stimmen überein (Abbildung 10).^[33] Das Teilchen wächst dabei im Durchmesser um den Faktor 10 bis 25 entsprechend einer Volumenvergrößerung um den Faktor 10^3 bis 10^4 . Die Teilchengröße des Katalysators und des Polyethylens wird entsprechend den technischen Anforderungen im Polymerisationsprozess und bei der Granulierung des Polyethylenpulvers angepasst.

Der Teilchenbildungsprozess ist ein sehr komplizierter Vorgang. Er wird von der Partikelstruktur des Katalysators und den Reaktionsbedingungen der Polymerisation bestimmt. Entsprechend der Komplexität wurden unterschiedliche Modellvorstellungen entwickelt.^[44] Das einfachste Modell, das den Vorgang für hochaktive Katalysatoren gut beschreibt, ist das „polymeric flow model“ (Abbildung 11).^[45] Dabei wird ein kugelförmiges Teilchen angenommen, in dem die aktiven Zentren gleichmäßig verteilt sind, sodass es als quasihomogen aufzufassen ist. Die Diffusionskonstante des

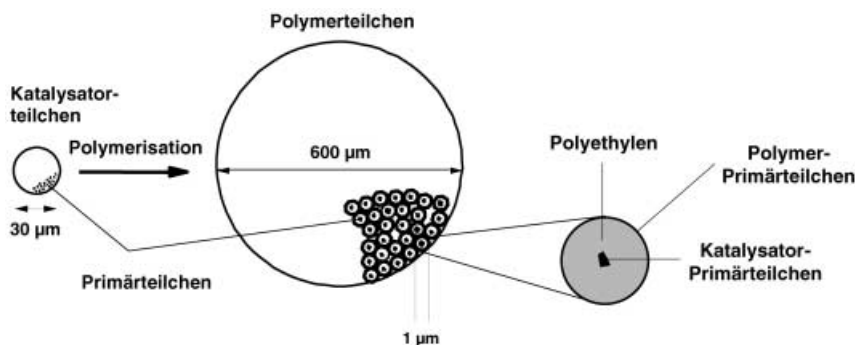


Abbildung 9. Teilchenbildungsprozess: Umwandlung eines Katalysatorteilchens in ein Polymerteilchen.

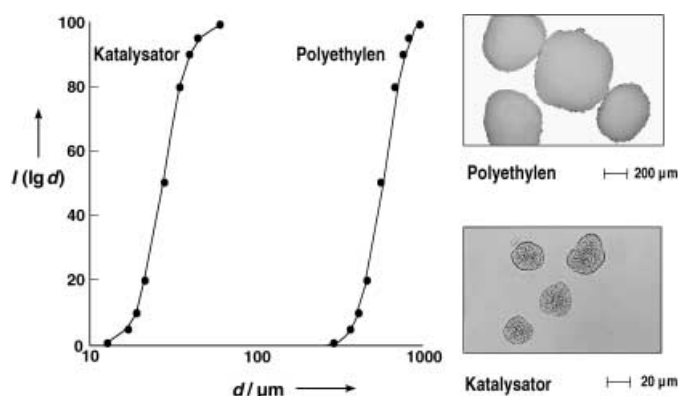


Abbildung 10. Größenverteilungen von Katalysator- und Polyethylen-Teilchen.

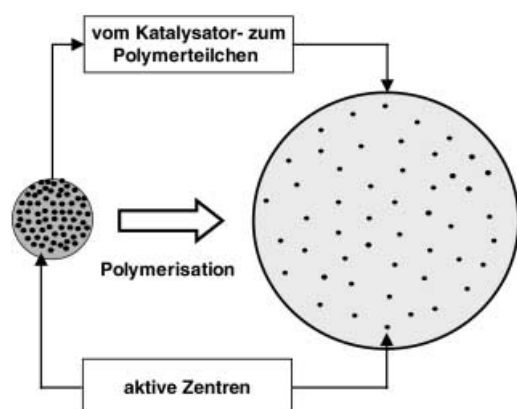


Abbildung 11. „Polymeric flow model“ zur Beschreibung des Teilchenbildungsprozesses.

Ethylens kann somit als effektive Größe angesetzt werden, ohne dabei zu berücksichtigen, dass der Ethylentransport durch Benzin-gefüllte Poren und durch die amorphen, mit Benzin gequollenen Bereiche des entstehenden Polyethylens in unterschiedlicher Weise erfolgt.

Die Gleichungen (1) und (2) zur Beschreibung des Teilchenbildungsprozesses gelten nur für den Fall gleicher Temperatur in allen Bereichen des polymerisierenden Teilchens.^[45,46] Gleichung (1) beschreibt den Verbrauch des

$$\frac{d^2 c_{1,P}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc_{1,P}}{dr} - \frac{(\bar{k}_p f)(n_K/V_K)R_0^3}{D_{\text{eff}} R^3} c_{1,P} = 0 \quad (1)$$

mit $\frac{dc_{1,P}}{dr} = 0$ für $r = 0$ und $c_{1,P} = c_1$ für $r = R$

Ethylens durch Polymerisation und die Nachlieferung von Ethylen durch Diffusion im polymerisierenden Partikel. Gleichung (2) beschreibt die Vergrößerung des Polymerpar-

$$\frac{dR}{dt} = \frac{M_1}{d_p} D_{\text{eff}} \left(\frac{dc_{1,P}}{dr} \right)_{r=R} \quad (2)$$

mit $R = R_0$ für $t = 0$

tikels mit der Zeit infolge der Bildung von festem Polyethylen. ($c_{1,P}$ Ethylenkonzentration, r Teilchenradius, \bar{k}_p Bruttowachs-

tumskonstante, f Katalysatoreffektivität ($0 < f \leq 1$), D_{eff} Diffusionskonstante von Ethylen, n_K Stoffmenge von Titan im Katalysator-Teilchen mit dem Volumen V_K , R_0 Radius des Katalysator-Teilchens, R Radius des Polymerteilchens, d_p Dichte des Polymerteilchens, M_1 Molmasse von Ethylen, t Reaktionszeit).

Das „polymeric flow model“ kann mit nur zwei Parametern beschrieben werden: $\bar{k}_p f$ und D_{eff} . Mit diesem Modell lässt sich hinreichend genau abschätzen, unter welchen Bedingungen der Prozess kinetisch, d. h. durch den Verbrauch des Ethylens bei der Polymerisation kontrolliert ist, und unter welchen Bedingungen er diffusionskontrolliert ist, d. h. von der Nachlieferung des Ethylens im polymerisierenden Teilchen abhängt.^[47–49] In Abbildung 12 sind beide Bereiche, der

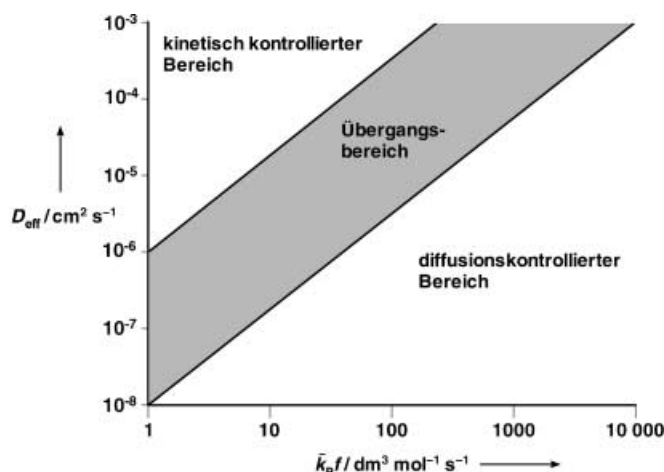


Abbildung 12. Polymerisation im Mikroreaktor: kinetisch und diffusionskontrollierter Bereich.

kinetisch kontrollierte und der diffusionskontrollierte, gezeigt. Bevorzugt wird im technischen Verfahren der kinetisch kontrollierte Bereich, weil hier die Katalysatorproduktivität den höchsten Wert erreicht. In diesem Fall nehmen alle aktiven Zentren in gleichem Umfang an der Polymerisation teil, weil im wachsenden Polymerteilchen auch alle aktiven Zentren in gleichem Umfang mit Ethylen versorgt werden.

Jedes der polymerisierenden Teilchen kann als kleiner Reaktor mit eigener Stoff- und Wärmebilanz angesehen werden, weshalb man solche Teilchen als Mikroreaktoren bezeichnet. Modellvorstellungen für katalytische Reaktionen mit niedermolekularen Komponenten wurden vor allem von Wicke^[50] und Eigenberger^[51] entwickelt. Die Untersuchungen zeigen, dass sich Mikroreaktoren sehr stark erhitzen, wenn große Wärmemengen einer rasch ablaufenden Reaktion nicht mehr an die Umgebung abgegeben werden können. Die gleichen Effekte können auch bei einem Polymerisationsprozess in einem Mikroreaktor auftreten.

Beim Polymerisationsprozess kommt es darauf an, dass erstens und vor allem die Temperatur des Mikroreaktors sich nicht weit von der Umgebungstemperatur der Suspension entfernt, und dass zweitens an der Oberfläche und im Innern

des Mikroreaktors nur kleine Konzentrationsgradienten für Ethylen auftreten (kinetisch kontrollierter Bereich).

Die im Mikroreaktor entstehende Wärmemenge der stark exothermen Polyethylenpolymerisation (ca. 100 kJ pro Mol umgesetztes Ethylen) muss über die Oberfläche des Polymerteilchens an die Umgebung abgeführt werden. Wenn die Wärmeabfuhrgerade sehr steil ist und die Kurve für die Wärmeproduktion durch Polymerisation im unteren, stabilen Fahrpunkt schneidet, dann liegt die Temperatur des Mikroreaktors nur geringfügig (ca. 1–2 K) über der Umgebungstemperatur (Abbildung 13).^[49–51] Wenn dagegen die Wärmeabfuhrgerade die Wärmeproduktionskurve am oberen, stabilen Fahrpunkt schneidet, dann springt die Temperatur des Mikroreaktors auf hohe Temperaturen (> 20 K) gegenüber der Umgebung (Abbildung 13).^[52] Das kann zur Folge haben, dass das Polymerteilchen aufschmilzt oder in Benzin anquillt oder sich sogar darin löst.

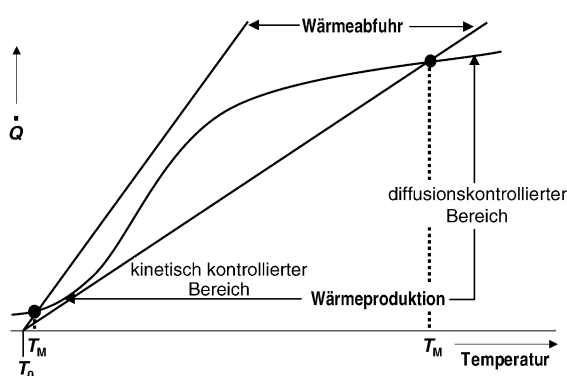


Abbildung 13. Wärmeabfuhr und Wärmeproduktion am Mikroreaktor.

Wenn in einem solchen Teilchen eine sehr schnelle Polymerisation abläuft, dann wird die Nachlieferung des Ethylens in den Mikroreaktor zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. In diesem Fall bildet sich an der Oberfläche und im Innern des Mikroreaktors ein Konzentrationsprofil aus. Das Konzentrationsprofil im Innern des Teilchens kann mithilfe der Thiele-Gleichung berechnet werden.^[46] An der äußeren Oberfläche wird ein linearer Abfall der Ethylenkonzentration angenommen.

Zusammenfassend folgt, dass der Mikroreaktor zwei signifikant unterschiedliche stationäre Zustände einnehmen kann. Im einen Fall sind die Gradienten für Temperatur und Ethylenkonzentration sehr klein, im anderen Fall sind sie sehr groß (Abbildung 14). Der bevorzugte stationäre Zustand im technischen Prozess ist der Zustand mit nur kleinen Gradienten beider Größen. Besonders kritisch ist die starke Überhitzung des polymerisierenden Teilchens gegenüber der Umgebungstemperatur (Bildung von Hot Spots). Wenn sich dieser Vorgang über große Volumenbereiche im Polymerisationsreaktor ausbreitet, dann können viele Teilchen verklumpen, was zwangsläufig zum Abstellen des Reaktors führt, weil der Reaktorinhalt nicht mehr homogen durchmischt werden kann und somit der gesamte Prozess außer Kontrolle gerät. Dieser kritische Zustand tritt vor allem bei kleinen Teilchendurchmessern ein, d. h. beim Start der Polymerisationsreak-

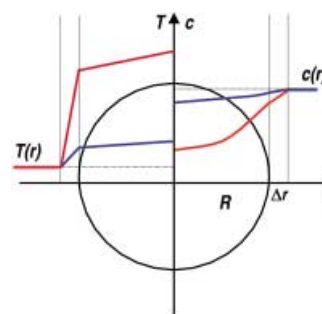


Abbildung 14. Gradienten der Temperatur und Ethylenkonzentration am und im Mikroreaktor.

tion in einem Katalysatorpartikel.^[52] Dann liegt eine sehr hohe Zahl von aktiven Zentren in einem kleinen Reaktionsraum vor, und die ebenfalls kleine äußere Oberfläche des Mikroreaktors reicht nicht aus, um die entstehende Wärmemenge an die Umgebung abzuführen.

Einem Überhitzen der Mikroreaktoren lässt sich durch verschiedene Strategien entgegenwirken. So kann die Wärmeproduktion im Mikroreaktor bei Beginn der Polymerisation im frisch eingetragenen Katalysorteilchen unterhalb der Wärmeabfuhrkurve gehalten werden, wenn die Polymerisationsgeschwindigkeit zu Anfang der Polymerisation niedrig ist und erst mit sich vergrößerndem Volumen des Mikroreaktors ansteigt (Abbildung 15). Ist die Polymerisationsgeschwindigkeit von Anfang an hoch (Kurve 2), so wird eine ausreichende Wärmeabfuhr erst oberhalb von R_{crit} erreicht, und bei kleineren Teilchen tritt eine Überhitzung des Mikroreaktors ein (Abbildung 15).

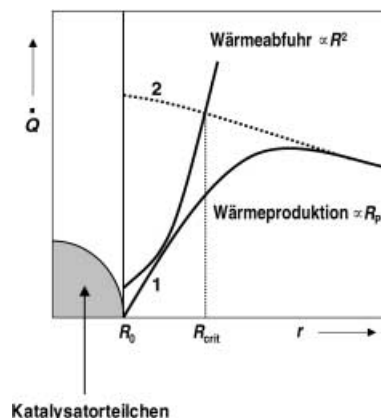


Abbildung 15. Wärmebilanzen am Mikroreaktor.

Das Polymerisationsverhalten eines optimierten Katalysators mit langsam ansteigender Polymerisationsaktivität ist in Abbildung 16 gezeigt. Die Polymerisationsaktivität im Mikroreaktor fängt auf niedrigem Niveau an und steigert sich über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten bei gleichzeitig expandierendem Volumen zum maximalen Wert. Wenn die Polymerisationsaktivität danach über die mittlere Verweilzeit des Teilchens im Polymerisationsreaktor von bis zu 3 h nur geringfügig abfällt, erfüllt der Katalysator die tech-

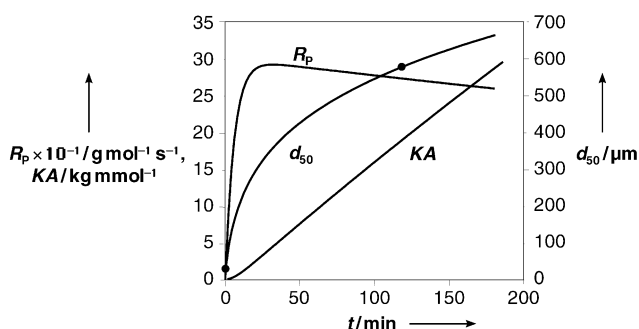


Abbildung 16. Verlauf der Polymerisation mit einem optimierten Katalysator: R_p Polymerisationsgeschwindigkeit, KA Katalysatorproduktivität, d_{50} mittlerer Teilchendurchmesser; alle Stoffmengenangaben beziehen sich auf Titan. ● Probengrößenverteilungen (siehe Abbildung 10).

nischen Anforderungen in ausgezeichneter Weise. Optimierte technische Katalysatoren zeigen ein solches Verhalten.

Gelingt es nicht, einen Katalysator in dieser Weise zu optimieren, dann kann die Bildung von überhitzten Teilchen dadurch unterdrückt werden, dass man den Katalysator außerhalb des Polymerisationsreaktors langsam mit Ethylen beaufschlagt und dadurch eine langsame Polymerisation erzwingt, sodass sich das Teilchen vergrößert ohne einen Hot Spot zu bilden.^[53] Wenn die Teilchengröße den kritischen Wert R_{crit} übersteigt (bei R_{crit} sind Wärmeproduktion durch Polymerisation und Wärmeabfuhr über die äußere Teilchenoberfläche gleich), dann wird der vorpolymerisierte Katalysator in den Polymerisationsreaktor eingetragen und der weitere Teilchenbildungsprozess läuft wie gewünscht ab.

Zusammengefasst sind für einen optimalen Teilchenbildungsprozess im Polymerisationsreaktor zwei Punkte entscheidend: 1) eine homogene Temperaturverteilung im Mikroreaktor bei einer Temperatur des Mikroreaktors nahe der Umgebungstemperatur und 2) eine homogene Konzentrationsverteilung von Ethylen im Mikroreaktor verbunden mit einem nur kleinen Konzentrationsgradienten an dessen äußerer Oberfläche bei insgesamt hoher Katalysatorproduktivität unter technischen Prozessbedingungen.

4. Modellierung des Polymerisationsreaktors: Makro-, Meso- und Mikroskala

Zur übersichtlichen Beschreibung und Modellierung von technischen Polymerisationsprozessen wurde von Ray^[54] eine Einteilung des Reaktionsraumes in unterschiedliche Dimensionen (Skalen) vorgenommen. Das Suspensionsverfahren wird, wie andere Polymerisationsprozesse auch, auf drei Ebenen skaliert (Abbildung 17).

Der Reaktionsraum, in dem die Polymerisation durchgeführt wird, ist der Polymerisationsreaktor (Makroskala), der bei guter Durchmischung des Reaktorinhalts mit Turbinen als kontinuierlich betriebener Rührkessel (continuous stirred tank reactor, CSTR) aufgefasst wird. Gute Durchmischung bedeutet, dass sowohl die Stoff- als auch die Temperaturverteilung im Polymerisationsreaktor homogen ist, und dass vor allem die wachsenden Polymerteilchen sich unabhängig voneinander in der Suspension bewegen. Das ist

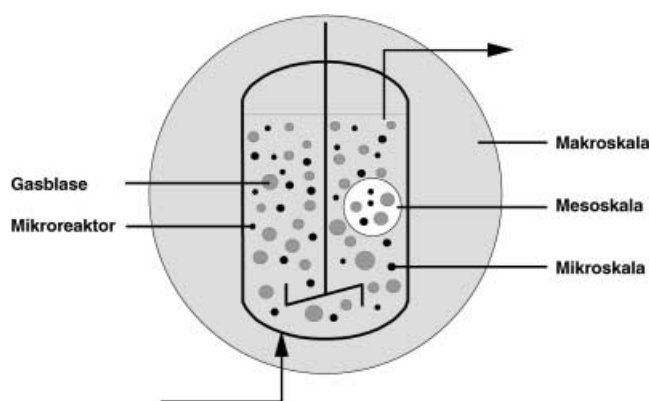


Abbildung 17. Skalierung des Polymerisationsprozesses nach Ray.

dann erfüllt, wenn der Volumenanteil des Polymers in der Suspension unterhalb des Volumenanteils des aufgeschütteten Polymerpulvers (Φ_0) liegt. Dann ist auch der Anstieg der relativen Viskosität der Suspension klein.^[43] Der Volumenanteil des aufgeschütteten Polymerpulvers (Φ_0) wird aus der Schüttdichte und der Dichte von Polyethylen ($d = 0.950 \text{ g cm}^{-3}$) berechnet. Die Schüttdichte ist die Masse des Polymerpulvers bezogen auf sein Volumen. Der Anstieg der relativen Viskosität der Suspension wird durch die Mooney-Gleichung beschrieben (Abbildung 18).

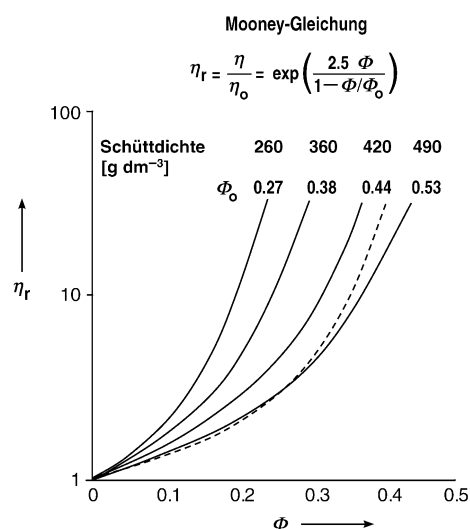


Abbildung 18. Anstieg der relativen Viskosität (η_r) einer Polyethylen-Benzin-Suspension als Funktion des Volumenanteils von Polyethylen (Φ); — gemessen, --- berechnet.

Die relative Viskosität der Suspension steigt dann stark an, wenn sich der Volumenanteil des Polymerpulvers Φ_0 annähert. Das ist der Bereich, in dem die Suspension nach Ziegler „breiartig“ wird und nicht mehr homogen durchmisch werden kann.^[1] Um somit hohe Polymergehalte im Polymerisationsreaktor fahren zu können, muss Φ_0 möglichst hoch sein und das entstehende Polymerpulver eine dem Prozess angepasste Pulverform haben.

In den Reaktor werden die Komponenten Benzin, Katalysator, Cokatalysator, Ethylen, das 1-Olefin (hier 1-

Buten) und Wasserstoff bei gleichzeitiger Überlagerung mit Stickstoff eingetragen. Das Polymer wird mit Benzin und nichtumgesetzten Ausgangsstoffen ausgetragen. Drei Phasen liegen nebeneinander vor: Benzin als flüssige Phase, darin fein verteilt als Gasblasen die Reaktionsteilnehmer Ethylen, Wasserstoff, 1-Buten und Stickstoff und als feste Phase das Polymer mit dem darin enthaltenen Katalysator. In diesem Reaktionsraum werden stationäre Betriebsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Gesamtdruck, Partialdrücken, Raum-Zeit-Ausbeute, mittlerer Verweilzeit usw. eingestellt, um den Polymerisationsprozess so zu führen, dass das gewünschte Polyethylen entsteht.

Zur Modellierung des Polymerisationsreaktors auf der Makroskala wird eine Stoffmengenbilanz aller Reaktionsteilnehmer (Ethylen, 1-Olefin und Wasserstoff) aufgestellt. Diese Reaktanten werden gasförmig oder flüssig (1-Buten) in den Reaktor eingetragen, strömen aus der Gasphase über die flüssige Phase zu den polymerisierenden Mikroreaktoren und werden dort zum Polymer umgesetzt oder nehmen am Polymerisationsprozess teil. Die Stoffmengenbilanz für alle Reaktionsteilnehmer lautet nach Gleichung (3) (c_i Konzentration der Komponente i , \dot{V} Volumenstrom; Indizes: 1 Ethylen, 2 Comonomer, 3 Wasserstoff, 4 Stickstoff; ein: in den Reaktor strömend, aus: den Reaktor verlassend, g gasförmig, l flüssig, α Ostwald-Löslichkeitskoeffizient):^[55]

$$c_{i,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} = c_{i,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}} + J_i \quad (3)$$

Gleichung (3) besagt, dass die gasförmig eingetragene Stoffmenge $c_{i,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}}$ der Komponente i aus der Gasphase in Benzin übergeht, von dort in die Mikroreaktoren gelangt und umgesetzt wird. Ein kleiner Anteil ($c_{i,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}$) wird aber auch gasförmig aus dem Reaktor ausgetragen. Die in die Benzinsphase übergegangene Stoffmenge wird in den Mikroreaktoren zum überwiegenden Teil umgesetzt, ein kleiner Teil wird allerdings in Benzin gelöst aus dem Reaktor ausgetragen [Gl. (4) und (5)].

$$J_i = c_{i,l}^{\text{aus}} \dot{V}_l^{\text{aus}} + \dot{n}_{i,p} \quad (4)$$

$$c_{i,l}^{\text{aus}} = \alpha_i c_{i,g}^{\text{aus}} \quad (5)$$

Gleichung (6a) beschreibt die Stoffmengenbilanz der Komponente i und gibt den Verbrauch durch Polymerisation in Relation zum nichtumgesetzten Anteil an. Die in Gleichung (6b) angegebene Damköhler-Zahl 1. Art (Da) ist eine dimensionslose Kenngröße,^[56] die das Verhältnis von umgesetzter Stoffmenge ($\dot{n}_{i,p}$) zu nichtumgesetzter Stoffmenge, die den Reaktor wieder verlässt, beschreibt.

$$\frac{c_{i,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} - c_{i,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}}{c_{i,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}}} = \alpha_i \frac{\dot{V}_l^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \frac{\dot{n}_{i,p}}{c_{i,l}^{\text{aus}} \dot{V}_l^{\text{aus}}} \right) \quad (6a)$$

$$Da_{1,i} = \frac{\dot{n}_{i,p}}{c_{i,l}^{\text{aus}} \dot{V}_l^{\text{aus}}} \quad (6b)$$

Wenn in Gleichung (6a) der Index i durch 1 für Ethylen ersetzt wird, dann erhält man die Stoffmengenbilanzgleichung für Ethylen und daraus die Damköhler-Zahl 1. Art nach Gleichung (7).

$$Da_{1,1} = \bar{k}_p f \frac{n_K}{V_1} \tau \quad (7)$$

$Da_{1,1}$ ist das Produkt aus der Bruttowachstumskonstanten \bar{k}_p der Katalysatoreffektivität f ($0 < f \leq 1$; f gibt den Stoffmengenanteil an Ti-Zentren an, die als aktive Zentren am Polymerisationsprozess teilnehmen), dem Katalysatorgehalt n_K im Reaktionsvolumen V_1 (hier das Volumen der Suspensionsphase Benzin und des suspendierten festen Polyethylens) und der mittleren Verweilzeit τ . In dieser Kenngröße bildet sich folglich die Aktivität des Katalysators im technischen Prozess ab.

Für die anderen Reaktionsteilnehmer, das Comonomer (1-Buten) und Wasserstoff, können entsprechende Gleichungen aufgestellt werden. Dabei ist entscheidend, dass man diese Gleichungen auf die Damköhler-Zahl des Ethylens zurückführen kann, weil der Verbrauch beider Komponenten über die Mayo-Lewis-Gleichung^[57] für das Comonomer und über die Mayo-Gleichung^[58] für den Molmassenregler Wasserstoff an den Verbrauch von Ethylen gekoppelt ist [Gl. (8) und (9a, b)].

$$\frac{\dot{n}_{2,p}}{\dot{n}_{1,p}} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_p = \frac{1}{r_1} \frac{c_{2,1}^{\text{aus}}}{c_{1,1}^{\text{aus}}} \quad (8)$$

$$\frac{\dot{n}_{2,p}}{c_{2,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} = \frac{1}{r_1} \frac{\dot{n}_{1,p}}{c_{1,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} \quad (9a)$$

$$Da_{1,2} = \frac{1}{r_1} Da_{1,1} \quad (9b)$$

Die Gleichung (8) mit nur einem Mayo-Lewis-Parameter r_1 ergibt sich deshalb, weil bei diesem Copolymerisationsprozess die r -Parameter um Größenordnungen verschieden sind,^[59] bedingt durch die sehr unterschiedlichen Bruttowachstumskonstanten für Ethylen (Index 1) und 1-Buten (Index 2) (Tabelle 2).^[13] Diese großen Unterschiede beruhen

Tabelle 2: r -Parameter und Wachstumskonstanten der binären Copolymerisation von Ethylen und 1-Buten.^[a]

T [°C]	r_1	r_2	k_{11}	k_{12}	k_{21}	k_{22}
120	50	0.04	200	4	22	0.82
85	80	0.08	100	1.3	14	1.1
65	110	0.10	70	0.64	11	1.1
50	130	0.10	60	0.46	10	1.0

[a] k_{ij} in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\Delta r_1 = \pm 15\%$, $\Delta r_2 = \pm 30\%$, $\Delta r_1(85^\circ\text{C}) = \pm 10\%$.

darauf, dass die Aktivierungsenthalpien aller Wachstumschritte bei der binären Copolymerisation etwa gleich groß sind, während sich die Aktivierungsentropien, berechnet mit der Eyring-Gleichung,^[60] stark unterscheiden (Tabelle 3).^[13]

Die dominierende Kettenübertragungsreaktion ist die mit Wasserstoff. Bei der Regelung der mittleren Molmasse mit

Tabelle 3: Entropien und Enthalpien der Polymerisation von Ethylen und 1-Buten.^[a]

Reaktion	Entropie [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Enthalpie [kJ mol ⁻¹]
$n M_{1,s} \rightarrow 1/n (M_{1,s})_c$	-128	-100
$n M_{1,s} \rightarrow 1/n (M_{1,s})_a$	-100	-92
$w M_1\text{-Cat} + M_{1,s} \rightarrow w M_1\text{-Cat}$	-160 ^[b]	15 ^[b]
$w M_1\text{-Cat} + M_{2,s} \rightarrow w M_2\text{-Cat}$	-210 ^[b]	12 ^[b]
$n M_{2,s} \rightarrow 1/n (M_{2,s})_{c,\text{isot}}$	-94	-79
$w M_2\text{-Cat} + M_{2,s} \rightarrow w M_2\text{-Cat}$	-210 ^[b]	12 ^[b]
$w M_2\text{-Cat} + M_{1,s} \rightarrow w M_1\text{-Cat}$	-200 ^[b]	9 ^[b]

[a] 1 Ethylen, 2 1-Buten, s 1 M ideale Lösung, a amorphes festes Polyethylen, c kristallines festes Polyethylen, isot isotaktisch, Cat aktives Zentrum, w wachsende Polymerkette. [b] Berechnet aus kinetischen Daten.

Wasserstoff können alle anderen im Reaktionsschema (Abbildung 3) angegebenen Kettenübertragungen unberücksichtigt bleiben. Wasserstoff- und Ethylenverbrauch sind, wie in Gleichung (10) angegeben, über die mittlere Kettenlänge des entstehenden Copolymers (P_n) miteinander verknüpft. Weil zwei verschiedenartige Kettenenden (Ethylen und Butylen) am aktiven Zentrum als Endgruppen gebunden sind, folgt eine Gleichung mit zwei Kettenübertragungskonstanten, A und B [Gl. (11 a, b)].

$$\frac{\dot{n}_{3,P}}{\dot{n}_{1,P}} = \frac{1}{P_n} = \left(A + B \frac{c_{2,1}^{\text{aus}}}{c_{1,1}^{\text{aus}}} \right) \frac{c_{3,1}^{\text{aus}}}{c_{1,1}^{\text{aus}}} \quad (10)$$

$$\frac{\dot{n}_{3,P}}{c_{3,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} = \left(A + B \frac{r_1}{(n_1/n_2)_P} \right) \frac{\dot{n}_{1,P}}{c_{1,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} \quad (11a)$$

$$Da_{1,3} = \left(A + B \frac{r_1}{(n_1/n_2)_P} \right) Da_{1,1} \quad (11b)$$

Zur vollständigen Beschreibung des Polymerisationsreaktors auf der Makroskala wird neben den Gleichungen für Ethylen (Index 1), 1-Buten (Index 2) und Wasserstoff (Index 3) noch eine weitere Gleichung für Stickstoff (Index 4) benötigt. Grund ist, dass der Polymerisationsreaktor zur Inertisierung mit N₂ beaufschlagt wird (siehe auch Abbildung 20). Die vier Gleichungen (12) bis (15) beschreiben vollständig das Verhalten des Polymerisationsreaktors.

$$\frac{c_{1,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} - c_{1,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}}{c_{1,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}} = \alpha_1 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \frac{\dot{n}_{1,P}}{c_{1,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} \right) = \alpha_1 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} (1 + Da_{1,1}) \quad (12)$$

$$\frac{c_{2,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} - c_{2,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}}{c_{2,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}} = \alpha_2 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \frac{\dot{n}_{2,P}}{c_{2,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} \right) = \alpha_2 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \frac{1}{r_1} Da_{1,1} \right) \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{3,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} - c_{3,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}}{c_{3,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}} &= \alpha_3 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \frac{\dot{n}_{3,P}}{c_{3,1}^{\text{aus}} \dot{V}_1^{\text{aus}}} \right) \\ &= \alpha_3 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \left(1 + \left(A + B \frac{r_1}{(n_1/n_2)_P} \right) Da_{1,1} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{c_{4,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}} - c_{4,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}}{c_{4,g}^{\text{aus}} \dot{V}_g^{\text{aus}}} = \alpha_4 \frac{\dot{V}_1^{\text{aus}}}{\dot{V}_g^{\text{aus}}} \quad (15)$$

Auf der Mesoskala erfolgt in dem homogen durchmischten Polymerisationsreaktor der Übergang des Ethylens aus den Gasblasen in das Suspensionsmittel Benzin und von dort zu den Mikroreaktoren. Die Ethylenkonzentrationen in den unterschiedlichen Phasen können nicht als Gleichgewichtskonzentrationen angenommen werden, sondern sind als stationär zu betrachten, weil die Nachlieferung von Ethylen in den Mikroreaktor durch Transportwiderstände an den Phasengrenzen behindert ist. Für den Molmassenregler Wasserstoff und auch für das Comonomer 1-Buten kann man Gleichgewichtskonzentrationen annehmen, weil der Verbrauch bei der Polymerisation um eine oder mehrere Größenordnungen kleiner ist als der von Ethylen und im Falle von Wasserstoff ein wesentlich schnellerer Diffusionsprozess vorliegt. 1-Buten liegt überwiegend in Benzin gelöst vor, sodass der Stoffübergang aus der Gasphase nicht betrachtet werden muss.

Nach Satterfield^[61] und anderen Autoren^[62] ergibt sich der Transportwiderstand als Summe der einzelnen Widerstände. Nach Gleichung (16) werden zwei Widerstände betrachtet: der Übergang des Ethylens aus den Gasblasen in die Benzinphase ($k_L a$) und der Übergang aus der Benzinphase in die Mikroreaktoren ($k_S F$).

$$\frac{S}{1-S} = \frac{k_L a}{\bar{k}_p f} = \left(1 + \frac{\bar{k}_p f}{k_S F} \right) \frac{V_1}{n_K} \quad (16)$$

Beide Beiträge müssen in Beziehung zum Verbrauch von Ethylen durch Polymerisation in den Mikroreaktoren ($\bar{k}_p f$) gesetzt werden. Mit Kenntnis der Stofftransportwiderstände kann man die Sättigung S ($0 < S \leq 1$) der Benzinphase mit Ethylen im stationären Betriebszustand in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt im Reaktionsvolumen n_K/V_1 berechnen.^[55]

Der Verlauf der Sättigungskurve (Abbildung 19) bei 83 °C wird durch folgende Parameter beschrieben: $k_L a = 0.025 \text{ s}^{-1}$, $\bar{k}_p f = 36 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $(\bar{k}_p f)/(k_S F) \approx 0$ ($k_S F$ ist sehr viel größer als $\bar{k}_p f$). Daraus ergibt sich für den stationären Betriebszustand eine Sättigung $S = 0.85$, in Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Produktionsanlage. Das bedeutet, dass der Ostwald-Löslichkeitskoeffizient von Ethylen mit dem Sättigungsgrad S multipliziert werden muss, um den stationären Betriebszustand richtig zu beschreiben.^[55]

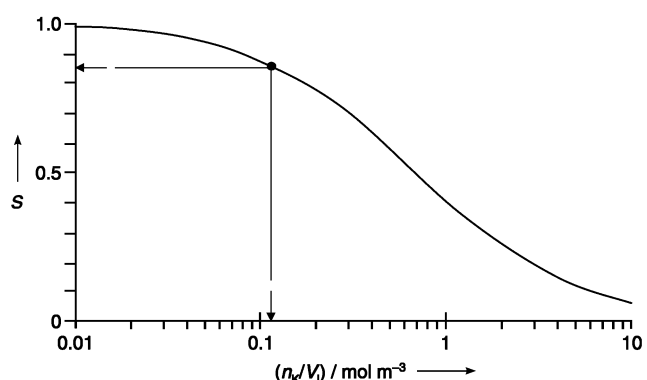


Abbildung 19. Sättigungskurve von Ethylen als Funktion des Katalysatorgehalts im Reaktionsvolumen. $T = 83 \text{ °C}$, $k_L a = 0.025 \text{ s}^{-1}$, $\bar{k}_p f = 36 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Auf der Mikroskala werden die Vorgänge an und in den polymerisierenden Teilchen betrachtet, also alle Vorgänge am und im Mikroreaktor. Wie bereits beschrieben, ist bei diesen Prozessen wichtig, dass sich aus jedem Katalysatorteilchen ein Polymerteilchen bildet.

Die Gleichungen (12) bis (16) beschreiben in geschlossener Form den stationären Betriebszustand des Polymerisationsreaktors. Man kann mit diesen Gleichungen die Prozessdaten, d.h. die Gaszusammensetzung im Reaktor aller Reaktionsteilnehmer sowie von Stickstoff und Benzin, und die beiden wesentlichen Produktkennwerte, den mittleren Polymerisationsgrad P_n und die Copolymerzusammensetzung $(n_1/n_2)_P$, als Funktion der Damköhler-Zahl $Da_{1,1}$ berechnen (Abbildung 20).^[55] Die berechneten Kurven und die experimentellen Daten am stationären Betriebspunkt mit $Da_{1,1} = 53$ stimmen ausgezeichnet überein.

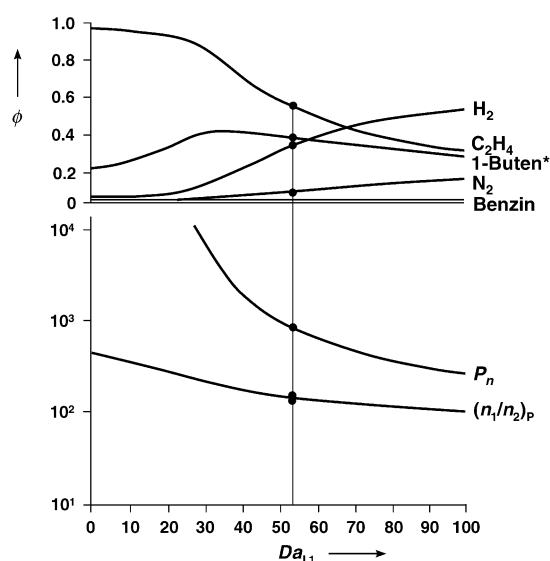


Abbildung 20. Stationärer Betriebszustand des Polymerisationsreaktors: Gasraumzusammensetzung (Volumenanteile ϕ), mittlerer Polymerisationsgrad P_n und Copolymerzusammensetzung $(n_1/n_2)_P$. $T = 83^\circ\text{C}$, $p = 0.68\text{ MPa}$, $r_1 = 80$, $A = 0.00944$, $B = 0.0177$. Die Kurve für 1-Buten ist zehnfach überhöht.

Mit diesem Satz von Gleichungen kann nun der Prozess simuliert werden, um zu ermitteln, welche Prozessgrößen auf der Makroskala die Polymereigenschaften auf der Mikroskala in welchem Umfang bestimmen. Abbildung 21 zeigt als Beispiel eine Simulation der Ethylenzufuhr ($c_{1,g}^{\text{ein}} \dot{V}_g^{\text{ein}}$). Der mittlere Polymerisationsgrad P_n und die Copolymerzusammensetzung $(n_1/n_2)_P$ werden in den Schmelzindex ($MFR_{190/5}$) und die Dichte (d) umgerechnet, die in der Industrie zur Produktcharakterisierung verwendet werden. Der Schmelzindex wird nach der Norm ISO1133, die Dichte nach ISO1183 bestimmt. Die Umrechnungen erfolgen mit den Beziehungen (17) und (18).

$$\lg(MFR_{190/5}) = 9.24 - 3.10 \lg P_n \quad (17)$$

für $2000 > P_n > 200$

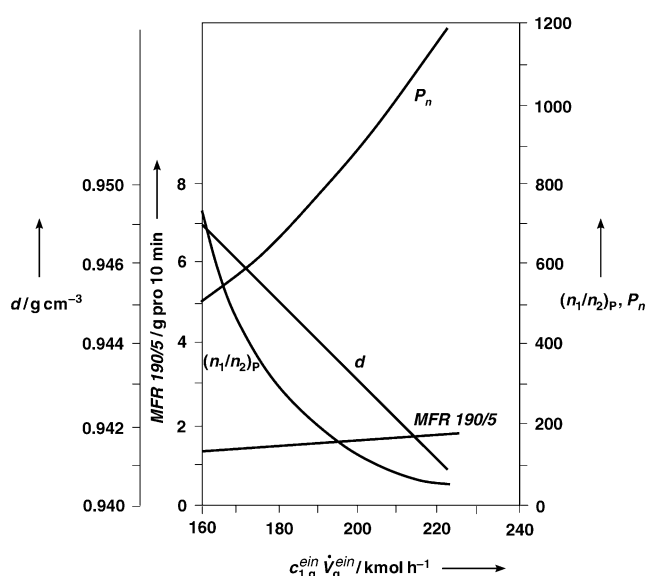


Abbildung 21. Prozesssimulation: Produktkenndaten als Funktion des Ethyleneingassstroms; $T = 83^\circ\text{C}$.

$$d = 0.952 - 1.50 (n_1/n_2)_P + 0.00815 \lg(MFR_{190/5}) \quad (18)$$

für $400 > (n_1/n_2)_P > 80$ und $100 > MFR_{190/5} > 0.1$.

Das Ergebnis der Simulation (Abbildung 21) zeigt, dass diese beiden wichtigsten Produktkenndaten von einer identifizierbaren Zahl intensiver (d.h. von der Reaktorgröße unabhängiger) und extensiver (d.h. von der Reaktorgröße abhängiger) Prozessdaten beeinflusst werden. Die Simulation liefert weiter die quantitativen Abhängigkeiten und damit die Sensitivitäten der Produktkennwerte von den Prozessdaten auf der Makroskala (Abbildung 22).^[55]

Um den Prozess hinreichend genau beobachten, regeln und auch steuern zu können, wurde der Reaktor mit Messgeräten für die in Abbildung 22 angegebenen Prozessdaten ausgestattet. Alle Messgeräte wurden auf eine um den Faktor 10 höhere Genauigkeit ausgelegt als die in Abbildung 22 angegebenen zulässigen Abweichungen.

Das Modell des stationären Prozesses wurde zu einem Prozess-Beobachter weiterentwickelt,^[63] mit dem zu jedem

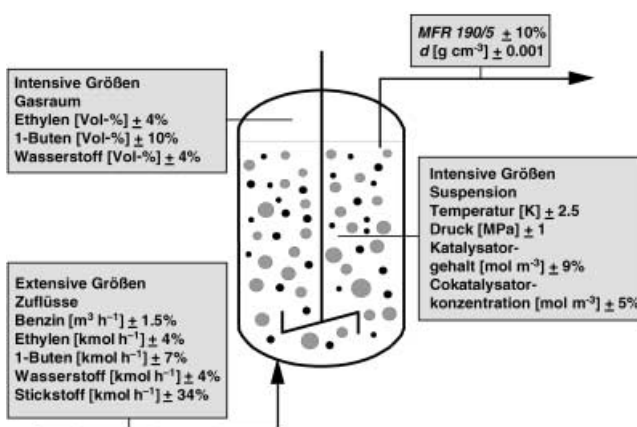


Abbildung 22. Intensive und extensive Prozessparameter.

Zeitpunkt aus den messbaren Größen wichtige nichtmessbare Größen wie Schmelzindex und Dichte des im Mikroreaktor gerade entstehenden Polymers berechnet werden können. Damit sind alle Daten und Prozesse auf allen Skalen und zu jedem Zeitpunkt bekannt, sodass man von einem gläsernen Reaktor spricht.^[64] Er dient als Basis einer fortgeschrittenen Prozesssteuerung mit hinterlegter Fuzzy-Logik.^[63]

Wie alle chemischen Produkte, die in großen Mengen produziert und zum überwiegenden Teil zu Produkten des täglichen Bedarfs weiterverarbeitet werden (hier vor allem für Verpackungszwecke), stehen auch die Polyethylene hoher Dichte unter einem starken Preisdruck, was konsequenterweise zu einem Druck auf die Produktionskosten (d.h. die Kosten über dem Ethylenpreis) führt. Produktionskosten können z.B. durch Vergrößern der Produktionsanlagen reduziert werden, eine seit langem zu beobachtende Entwicklung.^[65] Heute werden Produktionsanlagen mit Kapazitäten von bis zu $320\,000\text{ t a}^{-1}$ gebaut. Basierend auf einem präzisen Prozessverständnis auf der Makro-, Meso- und Mikroskala und der Kenntnis der relevanten intensiven und extensiven Prozessparameter ist eine Maßstabsvergrößerung des Polymerisationsreaktors plan- und durchführbar.

Der Polymerisationsreaktor besteht aus gleichartigen Zonen mit einer Turbine als Mischorgan. In Abbildung 23 sind zwei solche Reaktoren gezeigt. Der kleinere hat drei, der

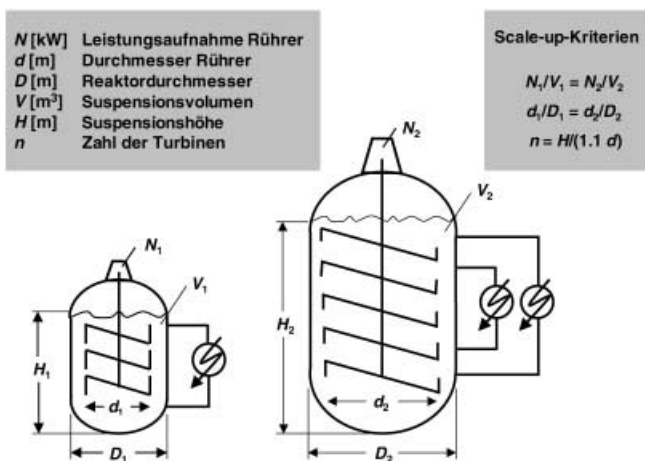


Abbildung 23. Kriterien für die Vergrößerung des Polymerisationsreaktors.

größere fünf Zonen. In jeder dieser Zonen müssen bezüglich der intensiven Größen die gleichen Bedingungen herrschen, was durch eine intensive Durchmischung innerhalb der Zonen und zwischen ihnen erreicht wird. Wegen des unterschiedlichen Drucks in den verschiedenen Zonen unterscheiden sich die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Von unten nach oben nimmt die Ethylenkonzentration in Benzol wegen des Abfalls des Ethylenpartialdrucks ab. Weil am Boden des Reaktors eine höhere Ethylenkonzentration vorliegt, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit und somit die Wärmeproduktion höher. Dadurch ergibt sich ein Temperaturgradient von unten nach oben ($< 5\text{ K}$). Mit steigender Zahl an Zonen und damit zunehmendem Durchsatz von

Ethylen steigt auch die abzuführende Wärmemenge. Da die Wärmeabfuhr über die Reaktoroberfläche nicht ausreicht, wird der Reaktorinhalt durch einen Kühler mit großer Wärmeaustauschfläche gepumpt, die entsprechend vergrößert werden muss. Die Reaktordimensionierung erfolgt auf der Grundlage der drei in Abbildung 23 angegebenen Kriterien.

Das Polyethylen verlässt die Polymerisationsanlage als Pulver. Das in den Handel gebrachte Granulat entsteht durch Aufschmelzen und Einbringen von Additiven und gegebenenfalls weiteren Komponenten wie Farbpigmenten, Ruß oder Füllstoffen im Extruder. Auch dieser Prozess ist für die Qualität der Produkte von hoher Relevanz, weil alle Komponenten in der Polymerschmelze homogen verteilt werden müssen. Homogenität bedeutet, dass alle Volumenelemente der Polymerschmelze die gleiche Zusammensetzung haben. Die unterschiedlich großen Polymermoleküle und die niedermolekularen Additive müssen molekulardispers verteilt sein. Auch alle heterophasigen Anteile wie Farbpigmente oder Ruß müssen gleichmäßig verteilt sein, d.h. in gleichen Anteilen in allen Volumenelementen der Polymerschmelze vorliegen. Diese Homogenisierung ist bei Durchsätzen von bis zu 40 t h^{-1} eine schwierige Aufgabe.^[66]

5. Maßgeschneiderte Polyethylene hoher Dichte

Katalysatoren und Polymerisationsverfahren sind die Basis zur Herstellung der Polymere. Um jedoch maßgeschneiderte Produkte oder sogar Produkte mit neuen, bislang nicht bekannten Eigenschaftskombinationen zu produzieren, müssen die Beziehungen zwischen Polymerstruktur und Polymereigenschaften im Schmelzzustand (wichtig, um das Verarbeitungsverhalten einzustellen) und im festen Zustand (wichtig, um die geforderten Fertigteileigenschaften zu erreichen) bekannt sein. Die Kenntnis des Katalysators, des Verfahrens und der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bildet das Fundament, um Produkte für bereits bestehende Anwendungen zu verbessern und Produkte für neue Anwendungen zu entwickeln.

Polyethylene hoher Dichte umfassen niedermolekulare, leichtfließende, aber auch sehr hochmolekulare, schwerfließende Typen für die Anwendungen Spritzgussartikel, Behälter aller Größen, Folien, Bändchen, Fasern, Monofile und Rohre. Das Produktportfolio ist in Abbildung 24 gezeigt.

Die Produktfelder sind in das aus Dichte und Fließverhalten (Schmelzindex) aufgespannte Feld eingetragen. Mit Fließverhalten bezeichnet man den Durchsatz der Polymerschmelze durch eine genormte Düse unter definierten Bedingungen z.B. von Temperatur und statischer Belastung. Die Norm ISO 1133 beschreibt die Prüfmethode und die Bestimmung des Schmelzindex. Dieser gibt die Masse der Polymerschmelze an, die in 10 Minuten durch die Düse ausgestoßen wird. Die Produktpalette unterscheidet sich nicht nur in Dichte und Fließverhalten, sondern auch in anderen Merkmalen wie Molmassen- und Comonomerverteilung. Ein leistungsfähiges Produktionsverfahren muss in der Lage sein, möglichst die ganze Produktpalette mit herausragenden, zumindest aber dem Stand der Technik

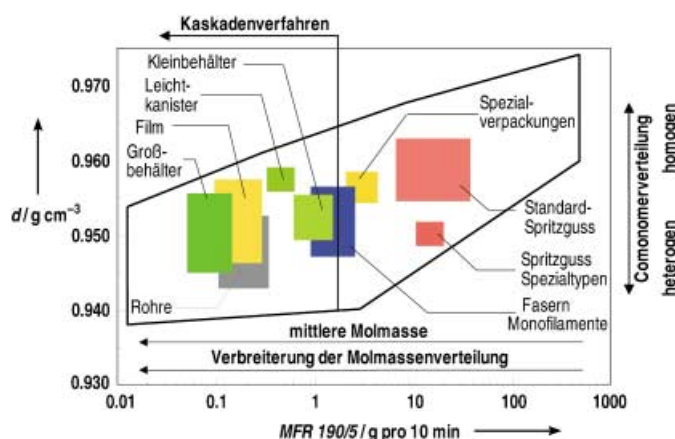


Abbildung 24. Produktportfolio Polyethylene hoher Dichte (HDPE).

entsprechenden Qualitäten herstellen zu können. Ein erfolgreicher Weg hin zu diesem Ziel ist die Variation des technischen Verfahrens unter Einsatz nur eines Katalysator/Cokatalysator-Systems. Das bedeutet, dass stets mit dem gleichen System gearbeitet und die Chemie des katalytischen Prozesses nicht geändert wird. Ein solcher Katalysator muss eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen: Die Molmassenverteilung muss eng sein, die mittlere Molmasse muss über einen sehr weiten Bereich mit Wasserstoff einstellbar sein und 1-Olefine wie 1-Buten müssen in dem geforderten Umfang mit Ethylen copolymerisiert werden können. Bei allen Prozessbedingungen muss der Katalysator eine ausreichend hohe Katalysatorproduktivität haben, damit die Katalysatorreste im Polymer unterhalb des Grenzwertes (≤ 5 ppm Ti) liegen und die spezifischen Katalysatorkosten im geforderten Rahmen (< 20 € pro Tonne) bleiben.

Ti-Katalysatoren auf MgCl_2 -Träger erfüllen sämtliche Anforderungen außergewöhnlich gut.^[33] Die mittlere Molmasse kann mit Wasserstoff über weite Bereiche in einfacher Weise geregelt werden, ohne dass die Polymerisationsaktivität zu stark sinkt (Abbildung 25). Dieser Katalysator weist auch ein akzeptables Copolymerisationsverhalten mit 1-Buten auf (Abbildung 26). Wegen der sehr unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Ethylen (hoher r_1 -Parameter) und 1-Buten (niedriger r_2 -Parameter) muss der technische Prozess relativ stark mit dem Comonomer beladen werden, was aber gut beherrschbar ist, weil das Benzin mit dem darin gelösten Comonomer im Kreislauf und damit wieder in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt wird.

Leichtfließende, niedermolekulare Produkte ($\text{MFR}_{190/5} > 5$) müssen eine enge Molmassenverteilung, schwerer oder schwerfließende Produkte ($\text{MFR}_{190/5} < 5$) eine breite bis sehr breite Molmassenverteilung aufweisen. Um die Molmassenverteilung gezielt variieren und einstellen zu können, werden zwei Polymerisationsreaktoren in unterschiedlicher Weise gefahren.^[67,68] Um Produkte mit engen Molmassenverteilungen zu erhalten, werden die beiden Polymerisationsreaktoren parallel und unter gleichen Reaktionsbedingungen betrieben, auch die Zuläufe 1 und 2 sind gleich (Abbildung 27, oben). Um Polymere mit breiten bis sehr breiten Molmassenverteilungen zu erhalten, werden die beiden Reaktoren als Kaskade geschaltet und bei stark unterschied-

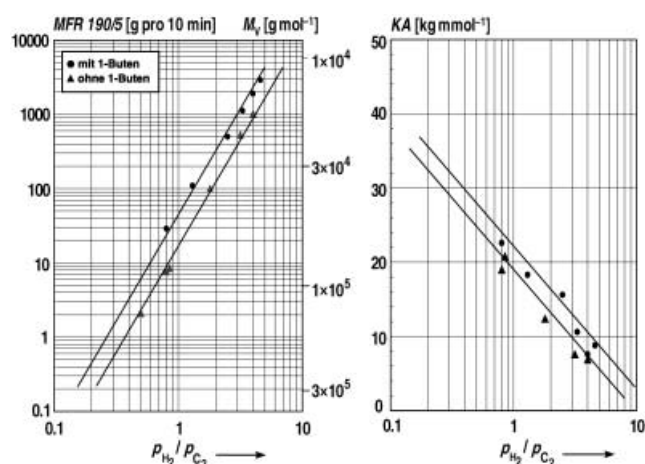


Abbildung 25. Regelung des Schmelzindex $\text{MFR}_{190/5}$ mit Wasserstoff und Beeinflussung der Katalysatorproduktivität KA ; $T = 85^\circ\text{C}$.

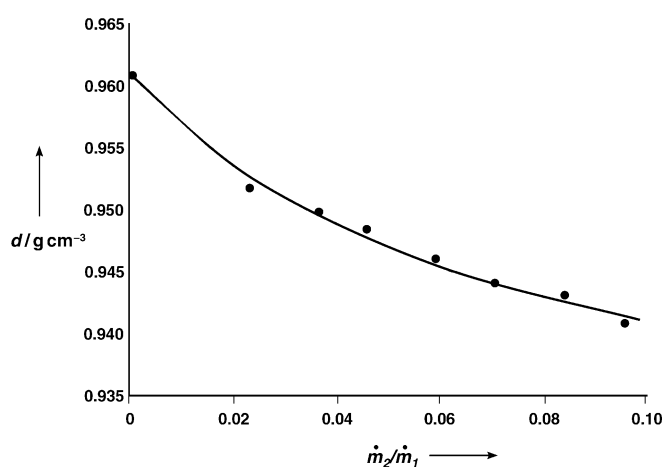


Abbildung 26. Dichte als Funktion des 1-Buten-Zulaufs (\dot{m}_2) im Verhältnis zum Ethyleneingangsstrom (\dot{m}_1); \dot{m} in mol h^{-1} .

lichen Reaktionsbedingungen betrieben (Abbildung 27, unten). Die Zuläufe 1 und 2 sind ebenfalls verschieden. Der Katalysator wird in den ersten Polymerisationsreaktor eingebracht und durchläuft dann unter Umwandlung in die Polymerpartikel beide Reaktoren.^[67]

Bei der Kaskadenfahrweise wird im ersten Reaktor viel Wasserstoff mit Ethylen eingebracht. Dies führt zur Bildung eines niedermolekularen Polyethylens. Der zweite Reaktor wird mit weniger Wasserstoff beaufschlagt, was zu Bildung eines höhermolekularen bis sehr hochmolekularen Polyethylens führt. Durch Variation der mittleren Molmassen und der Mengenverteilung in beiden Reaktoren stehen zwei unabhängige Parameter zur Einstellung der Molmassenverteilung zur Verfügung (Abbildung 28).

Die Kaskadenfahrweise ermöglicht eine weitere, entscheidende Produktvariation, nämlich den gezielten Einbau des Comonomers in die langen Polymerketten im zweiten Reaktor. Dadurch ist ein Polymerblend aus einem niedermolekularen Ethylen-Homopolymer und einem hochmolekularen Ethylen-1-Olefin-Copolymer zugänglich. Solche Pro-

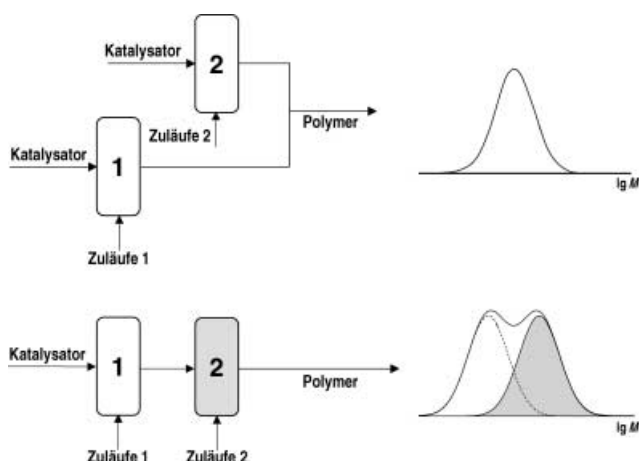


Abbildung 27. Reaktorschaltung zur Einstellung der Molmassenverteilung.

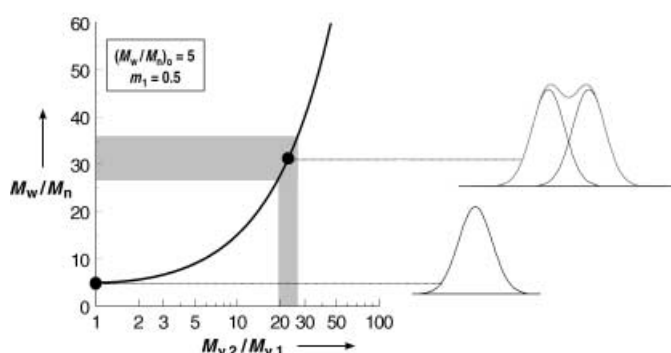


Abbildung 28. Änderung der Molmassenverteilung durch kaskadierte Fahrweise; $M_{v,1}$, $M_{v,2}$: viskosimetrisches Mittel der Molmasse in Reaktor 1 und 2.

dukte bilden im festen Zustand eine Polymerlegierung aus kristallinen Bereichen (Kristalllamellen) und amorphen Zwischenbereichen. Die kristallinen Bereiche werden überwiegend aus dem gut kristallisierenden, niedermolekularen Homopolyethylen gebildet. Die hochmolekularen Copolymere verbinden diese Kristalllamellen über die amorphen Bereiche hinweg, indem sie eine Vielzahl von Verbindungsmolekülen (tie molecules) bilden. Dadurch entsteht im Festkörper ein physikalisches Netzwerk (Abbildung 29).^[69,70] Die Polymerblends haben wegen der bimodalen Molmassenverteilung und der heterogenen Comonomerverteilung außergewöhnliche Eigenschaftskombinationen, was beispielhaft an Produkten im Anwendungsbereich Rohre für Trinkwasser, Abwasser und für die Gasverteilung dargestellt werden kann (Abbildung 30).^[71,72] Rohre aus diesem Polyethylen haben wegen der hohen Dichte eine hohe Steifigkeit (einen hohen Elastizitätsmodul). Was sie aber besonders auszeichnet, ist ihr hoher Widerstand gegen langsames Risswachstum unter Spannung.^[73] Diese Parameter können mit dem Labortestverfahren FNCT (full notch creep test) ermittelt werden (Abbildung 31).^[74] Der hohe Widerstand gegen langsames Risswachstum wird im Zeitstand-Innen-Druckversuch bestätigt.^[75] Bei 20 °C können diese Rohre eine

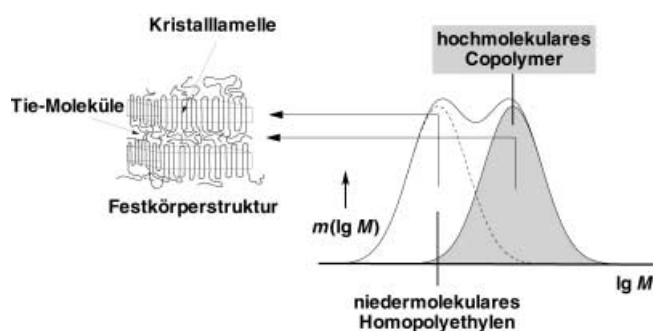


Abbildung 29. Bimodale Polyethylene und ihre Festkörperstruktur.

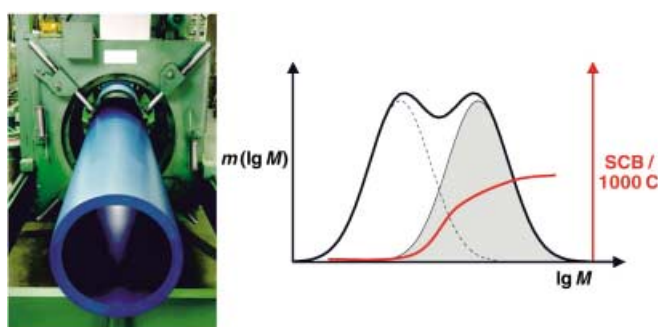


Abbildung 30. Trinkwasserrohr und molekularer Aufbau des Polyethylen; SCB = Zahl der Seitenketten (hier Ethylseitenketten) pro 1000 Ketten-C-Atome.

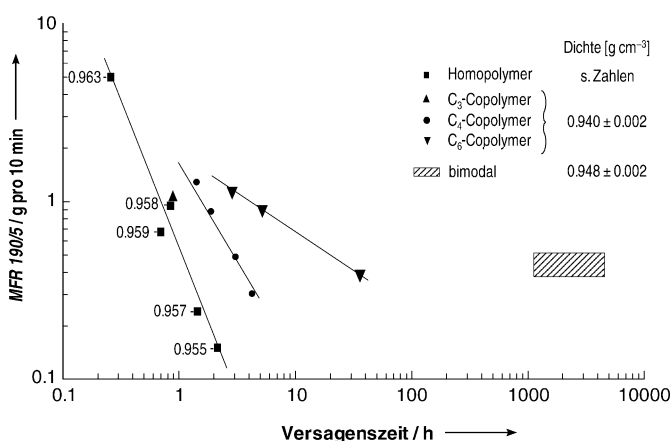


Abbildung 31. Versagenszeit (FNCT-Test) und Produktdaten von Polymerblends.

Gebrauchstüchtigkeit von 50 Jahren und mehr haben.^[76] Die auf 100 Jahre extrapolierte Kurve für 20 °C ergibt einen Spannungswert von > 10 MPa (Norm ISO 12 162), womit dieses Rohr der Klasse PE 100 zuzuordnen ist.

Diese Polyethylenblends sind ausgezeichnete Materialien zur Herstellung von Rohren für Gasverteilungssysteme. Solche Rohre stehen im Anwendungsfall unter einem permanenten Gasdruck. Bei Beschädigung des Rohres kann sich ein

dabei gebildeter Riss, getrieben von der hohen im Rohr gespeicherten Energie, schnell über große Strecken ausbreiten und damit zum Versagen der Leitung führen. Hier wird gefordert, dass die Rohre einen hohen Widerstand gegen diese schnelle Rissfortpflanzung haben. Das schnelle Risswachstum wird mit dem S4-Test (S4: small scale steady state) nach ISO 13477 ermittelt. Auch hier zeigen diese Polyethylenblends ein verbessertes Verhalten: Die schnelle Rissfortpflanzung tritt erst bei wesentlich höheren Drücken auf als bei älteren Polyethylenprodukten und bildet somit in der Praxis ein vermindertes Gefährdungspotenzial (Abbildung 32). Wenn man Rohre zu Prüfzwecken aus zwei Polyethylen verschweißt und das schnelle Risswachstum in dem Rohr aus dem früher verwendeten Material auslöst, dann kommt der Riss beim Eintritt in das Rohr aus dem neuen Produkt sofort zum Stehen (Abbildung 33).

Mit dieser Polymerisationstechnologie sind auch in anderen Anwendungsbereichen Produkte mit neuartigen Eigenschaftskombinationen zugänglich. So können im Verpackungsbereich dank der Erhöhung der Steifigkeit (Erhöhung der Dichte) in Kombination mit einer hohen Spannungsris-

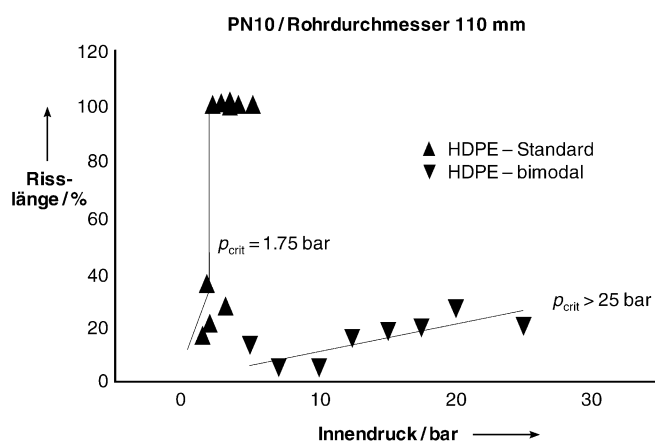


Abbildung 32. Schnelle Rissfortpflanzung (S4-Test): Rohr mit unimodaler Molmassenverteilung (Standard), Rohr mit bimodaler Molmassenverteilung.



Abbildung 33. Praxistest zum schnellen Risswachstum (Advantica Technologies Ltd.).

festigkeit und einem guten Verarbeitungsverhalten die Behältergewichte bei gleicher Gebrauchstüchtigkeit weiter reduziert werden.^[77] Die Spannungsrissestigkeit (ESCR, environmental stress crack resistance) wird nach DIN 55457 ermittelt. Diese Entwicklungen am Produkt und bei der Verarbeitungstechnologie haben über einen Zeitraum von etwa 25 Jahren dazu geführt, dass die Gewichte z. B. von 10-Liter-Gefahrgutbehältern nahezu halbiert werden konnten (Abbildung 34).

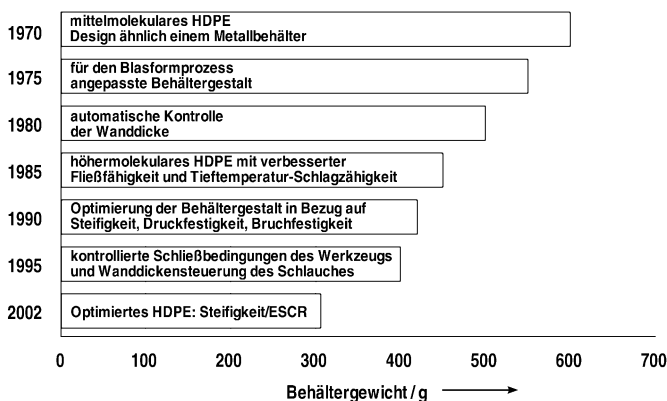


Abbildung 34. Verringerung des Behältergewichts von 10-L-Gefahrgutkanistern.

Die Kaskadentechnologie ist auch zur Herstellung von Folienprodukten geeignet, die zu extrem dünnen Folien unter 10 µm Dicke ausgezogen werden können. Diese Folien werden im Folien-Blas-Verfahren (Abbildung 35) produziert, das sehr hohe Anforderungen an das rheologische Verhalten der Polymerschmelze unter Scherung und Dehnung stellt.^[78] Sehr dünne Folien können dann produziert werden, wenn die Produkte eine ausreichend hohe Dehnverfestigung der Polymerschmelze zeigen. Dieser Effekt stabilisiert die Folienblase beim Ausziehen und ermöglicht dadurch eine sichere Produktion ohne Abreißen der Folienblase. Der Folienschlauch

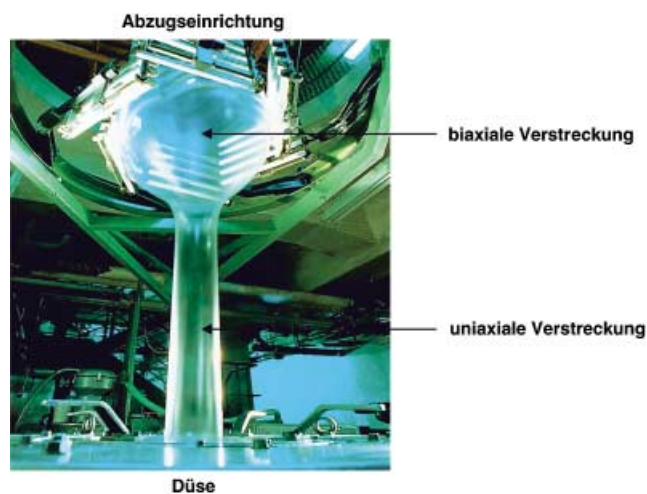


Abbildung 35. Extrusions-Blas-Verfahren zur Herstellung von dünnen Folien.

wird, wie in Abbildung 35 gezeigt, nach Verlassen der Düse nach oben abgezogen (uniaxiale Dehnung) und dann aufgeblasen (biaxiale Dehnung). Das Ausziehen der Polymer-schmelze muss bei hohen Durchsätzen stabil ablaufen, d. h., die Kontur der Folienblase darf sich nicht verändern. Die Folien haben deutlich verbesserte Zähigkeitswerte, sodass für die gleiche Anwendung dünnere Folien eingesetzt werden können und die gleiche Gebrauchstüchtigkeit mit deutlich weniger Material erreicht wird (Tabelle 4).^[79]

Tabelle 4: Dicken von LDPE- und HDPE-Folien bei gleicher Gebrauchstüchtigkeit.

Foliendicke [μm]		Volumen [dm^3]	Füllgewicht [kg] ^[a]
LDPE	HDPE		
55	20	50	12.5
60	20	70	17.5
60	25	110	27.5
100	35	175	43.75

[a] Nach DIN 55 456.

Alle diese Produktentwicklungen hatten zum Ziel, entweder Produkte mit neuen Eigenschaften für neue Anwendungen zu erzeugen oder aber Produkte zu verbessern, um mit weniger Material gleiche Fertigteileigenschaften, höhere Durchsätze bei der Verarbeitung oder beides gleichzeitig zu erreichen.

6. Ausblick

Das Mülheimer Normaldruck-Polyethylen-Verfahren^[8] hat sich über viele Jahre zu einem technisch und wirtschaftlich leistungsfähigen Polymerisationsprozess zur Herstellung von hochdichten Polyethylenen mit außergewöhnlichen Eigenschaftskombinationen entwickelt. Diese Entwicklung basiert auf der Verfügbarkeit optimierter Katalysator-Cokatalysator-Systeme, der Weiterentwicklung der Polymerisationstechnologie und der Kenntnis der physikalisch-chemischen Prozesse auf allen Skalen sowie einem fundierten Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei der Verarbeitung der Polymerschmelze und des gespritzten, extrudierten oder blasgeformten Fertigteils.

Dass auch heute noch neue Anlagen gebaut werden, bedeutet, dass dieses Verfahren noch mindestens 15 Jahre oder sogar länger angewendet werden wird. In dieser Zeit wird der Polymerisationsprozess weiter erforscht und entwickelt werden. Es zeichnen sich bereits jetzt Ergebnisse dahingehend ab, dass die Produktpalette über den gegenwärtigen Stand hinaus erweitert und Produkte mit noch besseren Eigenschaften bei der Verarbeitung und in der Anwendung erreichbar sind.

Polyethylene haben sich vor allem deshalb als Werkstoffe durchgesetzt, weil sie Eigenschaftskombinationen aufweisen, die im Wettbewerb mit anderen Werkstoffen Vorteile bringen. Besonders hervorzuheben ist ihre gute Beständigkeit

gegen viele Stoffe (Chemikalienbeständigkeit) bei gleichzeitig hoher Zähigkeit und Steifigkeit, selbst bei niedrigen Gebrauchstemperaturen. Deshalb ist Polyethylen heute der in den größten Mengen produzierte synthetische Polymerwerkstoff.^[80] Die Produktion aller synthetischen Polymerstoffe liegt bei etwa 220 Mta^{-1} , davon sind etwa 60 Mta^{-1} Polyethylene, von denen wiederum etwa 8 Mta^{-1} nach dem Suspensionsverfahren produziert werden.^[81–84] Der hohe Anteil der Polyethylene an der Polymerproduktion resultiert aus einer Kombination charakteristischer Erfolgsfaktoren. Hierzu zählt die Rohstoffbasis, denn Ethylen ist ein großtechnisches Produkt, das in großen Mengen und zu einem akzeptablen Preis zur Verfügung steht. Die technischen Verfahren zur Herstellung von Polyethylenen sind ausgereift, arbeiten kostengünstig und sind umweltfreundlich. Wie geschildert lässt sich aus Ethylen in Kombination mit 1-Olefinen eine breite Palette von Produkten für eine Vielzahl von Anwendungen wiederum kostengünstig produzieren.

Polyethylenprodukte verschmutzen weder Luft, Wasser noch Böden, und nach ihrer Entfernung aus der Umwelt bleiben keine Belastungen zurück. Sie tragen zu einem nachhaltigen Wirtschaften bei, weil sie gegenüber anderen Werkstoffen in vielen Einsatzbereichen bessere Ökobilanzen aufweisen.^[85–87] Bei kleinvolumigen Behältern (Flaschen) beträgt der Energieverbrauch des gesamten Lebenszyklus bezogen auf 1000 Stück für Polyethylen hoher Dichte 1140 MJ, für Polyethylenterephthalat (PET) 3160 MJ und für Glas 8310 MJ. Im Verpackungsbereich zeigt sich z. B. ein deutlicher Vorteil von Polyethylen hoher Dichte gegenüber Papier. In der Energiebilanz schneidet Polyethylen hoher Dichte (139 MJ bezogen auf 1000 Tragetaschen) deutlich besser ab als Papier (621 MJ).^[87] Der spezifische Energieverbrauch (in MJ kg^{-1}) bei der Herstellung von Polyethylenen ist niedriger als bei anderen Werkstoffen wie Metallen, Glas, Papier. Zudem ist der Energieinhalt von Polyethylenen mit dem von Erdöl und anderen Energieträgern vergleichbar,^[88] sodass sie nach Verlust ihrer Gebrauchstüchtigkeit noch energetisch gut verwertet werden können. In der Müllverbrennung werden Anteile an Polyethylen zur Energieerzeugung geschätzt. Polyethylene sind aber auch wie andere Thermoplaste recyclingfähig und wiederverwertbar.

Aus dem Gesagten folgt, dass Polyethylene auch zukünftig eine bedeutende Rolle als Werkstoffe spielen werden.^[89, 90] Rohre aus Polyethylen werden z. B. bei der Sicherung der Trinkwasserversorgung Verwendung finden – in einer kürzlich durchgeführten Delphi-Studie^[91] als eine wichtige Zukunftsaufgabe genannt – und zur Sanierung oder zum Neubau von Abwassersystemen eingesetzt werden.

Die Produkteigenschaften werden entscheidende Erfolgsfaktoren sein, und alle Produktionsverfahren (Suspensions-, Gasphasen-, Lösungs-, Hochdruckverfahren)^[92] werden daran gemessen, ob sie die geforderten Produkteigenschaften bei möglichst niedrigen Produktionskosten erreichen können. Schließlich wird sich in diesem Wettbewerb dasjenige technische Verfahren durchsetzen, das diese Zielsetzung am überzeugendsten realisieren kann. Das Suspensionsverfahren ist auch nach 50 Jahren in diesem Wettbewerb gut aufgestellt, weil es hervorragende Produkte zu wettbewerbsfähigen Konditionen bereitstellen kann.

Die beschriebene Entwicklung ist nur durch die Beiträge vieler Kollegen auf unterschiedlichen Gebieten möglich gewesen. Als Autor bedanke ich mich vor allem bei meinen Kollegen Dr. J. Berthold, Dr. D. Bilda, Dr. W. Breuers, Dr. H. F. Enderle, Dr. M. Fleißner, Dr. R. Franke, Dipl.-Ing. P. Göbel, Dipl.-Ing. L.-G. Heinicke, Dr. H. F. Herrmann, Dr. R. Lecht, Dipl.-Ing. O. Lorenz, Dr. H. Lüker, Dr. P. R. Schöneborn, Dipl.-Ing. H. R. Seintsch, Dipl.-Ing. R. Schubbach, Dipl.-Ing. U. Schulte, Dr. T. Tauchnitz und Dr. G. Thum.

Eingegangen am 7. Februar 2003 [A580]

- [1] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545–553.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426.
- [3] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DE 973 626, **1953** [*Chem. Abstr.* **1960**, 54, 14794].
- [4] Mit diesen Katalysatoren konnten Natta und Mitarbeiter Propylen zu isotaktischem Polypropylen (i-PP) polymerisieren und entdeckten dabei die Prinzipien der regio- und stereospezifischen Polymerisation von 1-Olefinen: G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 869–887; G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–566; in diesen Übersichtsartikeln finden sich weitere Literaturangaben.
- [5] Der Prozess zur Synthese von isotaktischem Polypropylen wurde ebenfalls innerhalb weniger Jahre in ein technisches Verfahren umgesetzt: A. Bosoni, G. Guzzetta, I. Ronzoni, F. Sabbioni, *Mater. Plast.* **1956**, 12, 1010–1022; G. Lombardo, *Mater. Plast.* **1957**, 13, 409–414; G. Ballabio, *Mater. Plast.* **1957**, 13, 415–419; R. Pozzo, S. Compostella, *Mater. Plast.* **1957**, 13, 425–434.
- [6] Diese Katalysatoren können auch zur Copolymerisation von Ethylen und Propylen und damit zur Herstellung von Ethylen-Propylen-Elastomeren verwendet werden: G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori in *High Polymers*, Vol. 18 (Hrsg.: G. E. Ham), Wiley-Interscience, New York, **1964**, S. 231–274.
- [7] E. W. Fawcett, R. U. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams (ICI), GB 471 590, **1936** [*Chem. Abstr.* **1938**, 32, 1362]; *Polyethylenes 1933–1983: Past, Present, Future*, The Plastics and Rubber Institute, London, **1983**.
- [8] In der ersten „Hostalen-Broschüre“ (Hrsg. Farbwerke Hoechst AG, **1956**) steht in der Einleitung: „Seine Materialeigenschaften sind z.T. erheblich verschieden von denen des nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Polyäthylens“. Dieser Punkt wurde in weiteren Veröffentlichungen deutlich herausgestellt: K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547; E. Grams, E. Gaube, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 548–556; G. Schulz, K. Mehnert, *Kunststoffe* **1955**, 45, 410–414; *Kunststoff-Praxis* **1955**, 12, P101–P107; W. Kneip, *Chem. Ind.* **1955**, 7, 297–298.
- [9] Dieser Polymerisationsprozess wurde so durchgeführt wie zuvor im Labor ausgearbeitet und in ein technisches Verfahren umgesetzt. Bereits Ende 1955 lief die Produktion bei den Farbwerken Hoechst an: E. Bäuml, *Farben, Formeln, Forscher. Hoechst und die Geschichte der industriellen Chemie in Deutschland*, Piper, München, **1989**, S. 335–340.
- [10] Dieses neue Verfahren wurde als technische Pionierleistung angesehen und 1958 auf der Brüsseler Weltausstellung den staunenden Besuchern vorgeführt. Sie konnten miterleben, wie aus dem gasförmigen Ethylen zunächst ein weißes Pulver gebildet wurde und daraus durch Aufschmelzen und Spritzgießen eine Erinnerungsplakette entstand: S. Sommer, S. Wagener, H. Ebner, *Kunststoffe* **1959**, 49, 500–502. Die Anlage wurde nach Ende der Weltausstellung dem Deutschen Museum in München zugeeignet.
- [11] Die von Ziegler und Mitarbeitern entdeckten und in der Industrie weiterentwickelten Katalysatoren haben im technischen Verfahren eine Katalysatorproduktivität von unter 5 kg Polyethylen pro g Titan: B. Diedrich, *Appl. Polym. Symp.* **1975**, 26, 1–11. Die heute technisch eingesetzten Katalysatoren erreichen Werte um 100 kg Polyethylen pro g Titan. Die Katalysatorproduktivität bezeichnet die Menge (Masse) des gebildeten Polyethylens in kg pro Menge (Masse) des eingesetzten Katalysators in g Titan unter technischen Reaktionsbedingungen von Reaktionstemperatur, Ethylenpartialdruck, mittlerer Verweilzeit, Raum-Zeit-Ausbeute usw. Diese Größe ist folglich eine Maßzahl zur Beschreibung der Aktivität von Katalysatoren unter definierten technischen Bedingungen und damit geeignet, die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren untereinander zu vergleichen.
- [12] Y. V. Kissin, *Adv. Polym. Sci.* **1974**, 15, 91–155.
- [13] L. L. Böhm, *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, 89, 1–32; L. L. Böhm, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 279–289.
- [14] G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, *Chim. Ind.* **1959**, 41, 519–526; E. J. Vandenberg (Hercules Powder Co.), US 3051 690, **1962** [*Chem. Abstr.* **1959**, 53, 13660]; A. S. Hofmann, B. A. Fries, P. C. Condit, *J. Polym. Sci. Part C* **1963**, 4, 109–126.
- [15] K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, VCH, Weinheim, **1992**, S. 487–577; in diesem Übersichtsartikel findet sich eine umfassende Literaturangabe.
- [16] In allen vier Modifikationen von TiCl_3 (α , β , γ , δ) bilden die Chlorid-Ionen eine dichteste Kugelpackung. Die unterschiedlichen Modifikationen ergeben sich aus der unterschiedlichen Anordnung der Cl^- -Schichten. Die δ -Modifikation ist die bei Katalysatoren bevorzugte. Hier sind die Schichten statistisch angeordnet, während bei der α - und γ -Modifikation eine periodische Anordnung vorliegt. Die β -Modifikation hat eine andere Struktur: G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, 399–410; T. Keii, *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*, Kodansha, Tokyo, **1972**, S. 44–45.
- [17] H. Uelzmann, *J. Polym. Sci.* **1958**, 32, 457–476; F. Patat, H. J. Sinn, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 496–500; G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.* **1959**, 11, 1–66; G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, 86–100; M. L. Huggins, *J. Polym. Sci.* **1960**, 48, 473–475; G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polym. Sci.* **1961**, 51, 387–398; F. Danusso, D. Sianesi, *Chim. Ind.* **1962**, 44, 474–482.
- [18] C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 618–623.
- [19] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80–88; E. J. Arlman, *J. Catal.* **1964**, 3, 89–98; E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99–104.
- [20] Die in Abbildung 1 gezeigten Komplexe leiten sich aus der Kristallstruktur von $\delta\text{-TiCl}_3$ ab (siehe Abbildung 2). Ob und wie sich die Struktur der Komplexe beim Austausch eines Chlorid-Ions durch eine Alkylkette und bei der Side-on-Koordination eines Monomers wie Ethylen ändert, wird in der Literatur ausführlich diskutiert: P. J. T. Tait, N. D. Watkins in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 533–573; zur Bildung der aktiven Zentren von Ti-Katalysatoren auf MgCl_2 -Träger siehe: P. Corradini, V. Busico, G. Guerra in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**, S. 337–348; P. Corradini, V. Busico, G. Guerra in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 29–50; G. Monaco, M. Toto, G. Guerra, P. Corradini, L. Cavallo, *Macromolecules* **2000**, 33, 8953–8962; zur Struktur dieser Komplexe siehe auch: H. Weiss, M. Boero, M. Parrinello, *Macromol. Symp.* **2001**, 173, 137–147.
- [21] E. K. Rideal, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1939**, 35, 130–132.
- [22] L. L. Böhm, *Polymer* **1978**, 19, 545–552.
- [23] Für die Polymerisation von in Benzin oder Dieselöl gelöstem gasförmigem Ethylen (1M ideale Lösung) als Ausgangszustand zu kristallinem (c) oder amorphem (a) festem Polyethylen als

- Endzustand sind folgende thermodynamische Daten bekannt: $\Delta H_c = -100 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_c = -128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H_a = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_a = -110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, *Polymer* **1962**, *3*, 286–296; B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1203–1207; T. R. Das, N. R. Kuloor, *Indian J. Technol.* **1967**, *5*, 86–91; K. Goldmann in *The Physical Properties of Ethylene* (Hrsg.: S. A. Miller), Ernest Benn, London, **1969**, S. 150–168; K. J. Ivin in *Polymer Handbook* (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut), Wiley, New York, **1975**, S. 11.
- [24] Mit den in Lit. [23] angegebenen Daten können z.B. bei einem mittleren Kristallinitätsgrad von 50% die Gleichgewichtskonzentrationen von Ethylen bei 80°C berechnet werden: F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Q. Rev. (London)* **1958**, *12*, 61–92.
- [25] L. L. Böhm, *Polymer* **1978**, *19*, 562–566.
- [26] L. L. Böhm, *Polymer* **1978**, *19*, 553–561.
- [27] B. Diedrich, K. D. Keil (Farbwerke Hoechst AG), DE 1 595 666, **1966**.
- [28] Isoprenylaluminium wird durch Umsetzung von Triisobutylaluminium mit Isopren hergestellt. Dabei wird eine höhermolekulare, teilweise verzweigte Alkylaluminium-Verbindung gebildet, deren Struktur von der Zusammensetzung der C₄- und C₅-Anteile abhängt. Die Zusammensetzung kann durch Alkoholyse, anschließende Hydrolyse und Analyse der gasförmigen Produkte ermittelt werden. Isoprenylaluminium ist ein technisches Produkt: H. Hoberg, M. Martin, R. Rienäcker, K. Zosel, K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1969**, *50*, 217–221.
- [29] J. P. Hermans, P. Henriouille (Solvay et Cie.), DE 2 213 086, **1980** [*Chem. Abstr.* **1973**, *78*, 16791].
- [30] Die physikalisch-chemischen Prozesse bei der Herstellung dieses Katalysators werden in zusammenfassender Weise detailliert beschrieben: R. P. Nielson in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations* (Hrsg.: R. P. Quirk, H. L. Hsieh, G. B. Klingsmith, P. J. T. Tait), Harwood, London, **1983**, S. 47–82.
- [31] B. Diedrich, K. Rust, K. D. Keil (Farbwerke Hoechst AG), DE 1 770 727, **1972** [*Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 75821]; B. Diedrich, K. D. Keil, K. Rust (Farbwerke Hoechst AG), DE 1 770 730, **1972** [*Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 75819]; U. Giannini, P. Longi, D. Deluca, A. Cassata (Montecatini Edison S.p.A.), DE 1 905 583, **1969** [*Chem. Abstr.* **1969**, *71*, 125184].
- [32] P. Galli, E. Susa, G. Di Drusco (Montecatini Edison S.p.A.), DE 2 000 585, **1970** [*Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 56566]; A. Mayr, E. Susa, G. Di Drusco (Montecatini Edison S.p.A.), DE 2 013 730, **1970** [*Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 121062]; P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 63–90; P. C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *81*, 1–81; F. Auriemma, G. Talarico, P. Corradini in *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization* (Hrsg.: T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, M. Terano), Technology and Education Publishers, Tokyo, **2000**, S. 7–15.
- [33] L. L. Böhm, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 55–63.
- [34] L. Luciani, N. Kashiwa, P. Barbé, A. Toyota (Montedison, Mitsui Petrochemical), US 4 226 714, **1975** [*Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 68693]; N. Kashiwa, *Polym. J.* **1980**, *12*, 603–608; N. Kashiwa, J. Yoshitake, T. Tsutsui in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. J. Sinn), Springer, Berlin, **1988**, S. 33–43.
- [35] M. Ferraris, F. Rosati, S. Parodi, E. Giannetti, G. Motroni, E. Albizzati (Montedison S.p.A.), DE 2 933 997, **1980** [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 199055].
- [36] G. Thum (Hoechst AG), DE 3 620 060, **1987** [*Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 205257]; W. Breuers, R. Lecht, L. Böhm (Hoechst AG), EP 0 613 909, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 134146].
- [37] L. Böhm (Hoechst AG), DE 4 017 661, **1990** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 84398].
- [38] N. J. Turowa, B. A. Popowkin, A. W. Nowoselowa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 100–112.
- [39] G. Lagally in *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen* (Hrsg.: W.-M. Kulicke), Hüthig & Wepf, Basel, **1986**, S. 147–186.
- [40] R. B. Richards, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 10–28; F. Hamada, K. Fujisawa, A. Nakajima, *Polym. J.* **1973**, *4*, 316–322; H. Horacek, *Makromol. Chem. Suppl.* **1975**, *1*, 415–439; Y. Kodama, F. L. Swinton, *Br. Polym. J.* **1978**, *10*, 191–200; Y. Kodama, F. L. Swinton, *Br. Polym. J.* **1978**, *10*, 201–204.
- [41] L. Mandelkern in *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Allen, J. C. Bevington), Pergamon, Oxford, **1989**, S. 363–414 (siehe S. 397–399).
- [42] Hierbei handelt es sich um Perl-, Suspensions-, Emulsions- und Gasphasenpolymerisationsverfahren: H. Gerrens in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Vol. 19 (Hrsg.: E. Bartholomé, E. Bieckert, H. Hellmann, H. Ley, M. Weigert, E. Weise), Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S. 107–165; H. Gerrens, *Chem. Ing. Tech.* **1982**, *52*, 477–488.
- [43] Bei diesem Suspensionspolymerisationsverfahren hängt die Viskosität der Suspension von den physikalischen Kenndaten des Polyethylenpulvers wie Teilchengröße, Teilchenform, Schüttdichte und Volumenanteil in der Benzinphase ab, nicht aber von der mittleren Molmasse des Polyethylens. Das Verfahren eignet sich deshalb sehr gut zur Produktion von ultrahochmolekularem Polyethylen: M. Mooney, *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 162–170; T. B. Lewis, L. E. Nielson, *Trans. Soc. Rheol.* **1968**, *12*, 421–443; R. Michael, K. H. Reichert, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 48–50.
- [44] W. R. Schmeal, J. R. Street, *AIChE J.* **1971**, *17*, 1188–1197; E. J. Nagel, V. A. Kirillov, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 372–379; T. W. Taylor, K. Y. Choi, H. Yuan, W. H. Ray in *Transition Metal Catalyzed Polymerization* (Hrsg.: R. P. Quirk), Harwood, London, **1983**, S. 191–222; R. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1389–1414.
- [45] L. Böhm, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *58*, 674–684; L. L. Böhm, R. Franke, G. Thum in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, Berlin, **1988**, S. 391–403. Der Teilchenbildungsprozess kann auch mit anderen Modellen wie dem „multigrain model“ beschrieben werden: R. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1389–1414. Das einfachste Modell ist das „polymeric flow model“, das den Teilchenbildungsprozess in einfacher und übersichtlicher Weise beschreibt und die experimentellen Daten gut wiedergibt. Deshalb hat es bis heute eine große Bedeutung: T. McKenna, V. Mattioli, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 149–162.
- [46] Thiele hat Syntheseprozesse mit niedermolekularen Komponenten in Katalysatorpartikeln erstmals mit solchen Gleichungen beschrieben: E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *21*, 916–920; im Unterschied zu dem hier diskutierten Polymerisationsprozess bleiben bei den von Thiele beschriebenen katalytischen Prozessen die Größe und Struktur des Katalysatorteilchens unverändert.
- [47] S. Floyd, K. J. Choi, T. W. Taylor, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 2935–2960; S. Floyd, G. E. Mann, W. H. Ray, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *25*, 339–367.
- [48] H.-F. Herrmann, L. L. Böhm, *Polym. Commun.* **1991**, *32*, 58–61.
- [49] S. Floyd, T. Heiskanen, T. W. Taylor, G. E. Mann, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1021–1065; T. F. McKenna, F. Barbotin, R. Spitz, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1835–1841.
- [50] E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* **1974**, *46*, 365–374.
- [51] G. Eigenberger, *Chem. Ing. Tech.* **1978**, *50*, 924–933.
- [52] R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 657–676; R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 51–81.
- [53] J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. van Swaaij, *DECHEMA Monogr.* **2001**, *137*, 383–389.
- [54] W. H. Ray, *Ber. Bunsen-Ges.* **1986**, *90*, 947–955.

- [55] L. L. Böhm, P. Göbel, P.-R. Schöneborn, *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 174, 189–203.
- [56] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, Springer, Berlin, **1975**, S. 264; G. Damköhler in *Der Chemie-Ingenieur*, Vol. 3 (Hrsg.: A. Eucken, M. Jakob), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**, S. 359–485.
- [57] F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594–1601.
- [58] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 2324–2329; W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2069–2071; T. Alfrey, V. Hardy, *J. Polym. Sci.* **1948**, 3, 500–502.
- [59] W. Cooper in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 15 (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, **1976**, S. 133–257.
- [60] H. Eyring, E. M. Eyring in *Selected Topics in Modern Chemistry* (Hrsg.: H. H. Sisler, C. A. Van der Werf), Reinhold, Chapman & Hall, London, **1963**, S. 1–114.
- [61] C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, **1970**.
- [62] K.-H. Reichert, R. Michael, H. Meyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 25, 369–386.
- [63] L. L. Böhm, P. Göbel, O. Lorenz, T. Tauchnitz, *DECHEMA Monogr.* **1992**, 127, 257–273; L. L. Böhm, P. Göbel, P.-R. Schöneborn, T. Tauchnitz, *Proceedings of the 4th World Congress of Chemical Engineering* (Karlsruhe, 16–21. Juni 1991), Dechema, Frankfurt (M), **1992**, S. 605–619.
- [64] L. L. Böhm, P. Göbel, T. Tauchnitz, *Chem. Ind. (Duesseldorf)* **1990**, Heft 6, 24–25.
- [65] B. Schmitt, W. Prätorius, K. Mühlbach, T. Plesnig, *Kunststoffe* **1999**, 89, 24–31.
- [66] L. Böhm, D. Fischer, *Anforderungsgerechte Materialeigenschaften*, VDI, Düsseldorf, **2000**, S. 205–225.
- [67] L. L. Böhm in *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization* (Hrsg.: T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, M. Terano), Technology and Education Publishers, Tokyo, **2000**, S. 256–263.
- [68] F. P. Alt, L. L. Böhm, H.-F. Enderle, J. Berthold, *Macromol. Symp.* **2001**, 163, 135–143.
- [69] L. L. Böhm, H. F. Enderle, M. Fleißner, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 234–235.
- [70] L. L. Böhm, D. Bilda, W. Breuers, H. F. Enderle, R. Lecht in *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 387–400.
- [71] J. Scheirs, L. L. Böhm, J. C. Boot, P. S. Leevers, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 408–415.
- [72] H. Lüker, U. Schulte, *Kunststoffe* **1995**, 85, 1127–1128; R. Weinlein, V. Lackner, *Plastics Special* **1997**, Heft 11, 4–10; U. Schulte, R. Lecht, *Swiss Plast.* **1998**, 20(6), 15–22.
- [73] K. Richard, G. Diedrich, *Kunststoffe* **1956**, 46, 183–190; K. Richard, E. Gaube, G. Diedrich, *Kunststoffe* **1959**, 49, 516–525; E. Gaube, G. Diedrich, W. Müller, *Kunststoffe* **1976**, 66, 2–8.
- [74] M. Fleißner, *Kunststoffe* **1987**, 77, 45–50; M. Fleißner, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38, 330–340.
- [75] M. Ifwarson, *Kunststoffe* **1989**, 79, 525–529; M. Ifwarson, H. Leijstrom, *Proceedings Plastic Pipes VII*, Paper C171 (Eindhoven, 21.–24. September 1992), The Plastics and Rubber Institute, London.
- [76] U. Schulte, *Kunststoffe* **1997**, 87, 203–206; U. Schulte, *BBR Wasser Rohrbau*, **1999**, Heft 11, 14–21.
- [77] R. Bergner in *Blasformen '97, Innovationen und Perspektiven*, VDI, Düsseldorf, **1997**, S. 3–27; R. Kaps, R. Schubbach in *Blasformen '97, Innovationen und Perspektiven*, VDI, Düsseldorf, **1997**, S. 29–48.
- [78] M. Fleißner, *Int. Polym. Process.* **1988**, 2, 229–233.
- [79] L. L. Böhm, H. F. Enderle, M. Fleißner, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **1998**, 27, 25–29.
- [80] W. Prätorius, *Kunststoffe* **2000**, 90, 22–25.
- [81] Wirtschaftsdaten und Graphiken zu Kunststoffen, **2003** (Hrsg.: Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V., Frankfurt (M)); Download unter <http://www.vke.de/de/infomaterial/download>.
- [82] L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35, 2–17.
- [83] L. L. Böhm, J. Berthold, H. F. Enderle, M. Fleißner in *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**, S. 3–13.
- [84] *IK Aktuell* (Mitglieder-Zeitschrift IK Industrieverband Kunststoffverpackungen e.V.) **1998**, 9–10.
- [85] *Plastics in Packaging 2001; Environmental Benefits 2001* (Hrsg.: Association of Plastics Manufacturers in Europe); Download unter <http://www.apme.org>.
- [86] *Verpacken mit Kunststoffen. Argumente, Fakten, Perspektiven* (Hrsg.: BASF Aktiengesellschaft).
- [87] *Survey Report on Life Cycle Assessment (LCA) for Plastics and other Packaging Materials*, Plastic Waste Management Institute, Japan, **1995**.
- [88] H. Kindler, A. Nikles, *Kunststoffe* **1980**, 70, 802–807; R. Mülhaupt, *Plastverarbeiter* **1999**, 50, 68–86.
- [89] G. Beer, H. R. Schmidt, *Kunststoffe* **1998**, 88, 1668–1672; G. Beer, M. Flosdorff, R. Kaps, U. Schulte, R. Seintsch, *Kunststoffe* **1999**, 89, 34–40; G. Beer, H. Danz, S. Justus, R. Mantel, F. Schnorr, M. Vogt, A. Weber, *Kunststoffe* **2002**, 92, 36–42.
- [90] J. Brandrup in *Blasformen '97, Innovationen und Perspektiven*, VDI, Düsseldorf, **1997**, S. 131–156.
- [91] H. Eschwey, K. Cuhls, *Die Kunststoffindustrie im 21. Jahrhundert*, Fraunhofer-Institut Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe, **1999**.
- [92] *Polyolefins Planning Service*, Chem Systems (Nexant), London, **2001**.