

### Mikrokinetische videomikroskopische Analyse der Olefinpolymerisation durch trägerfixierte Metallocene

Stefan Knoke, Daniela Ferrari, Bernd Tesche und Gerhard Fink\*

Industriell werden Ethylen und Propylen heute überwiegend in Suspensions-, Masse- und Gasphasenverfahren unter Verwendung heterogener Katalysatoren polymerisiert. Dabei wird die Form der ursprünglichen Katalysatorpartikel genutzt, um die Morphologie des Endproduktes zu steuern. Ausgehend von der ursprünglichen Katalysatorgestalt, typischerweise einer porösen Mikrokugel, bildet sich eine Polymerpartikel. Dabei wird die Katalysatorpartikel durch die hydraulischen Kräfte des entstehenden Polymers in Bruchstücke von wenigen Nanometern Größe aufgespalten. Dieser Prozess beginnt an der Katalysatoroberfläche und setzt sich in Richtung des Partikelzentrums fort. Die resultierenden Polymerpartikel replizieren somit die Ausgangsgestalt des Katalysators, wobei sich die Korngröße drastisch erhöht. Teilchenform und Teilchengrößenverteilung von Katalysator und Polymeren stimmen überein. Schließlich haben die verbliebenen Katalysatorfragmente eine so geringe Konzentration und Größe, dass sie die Produkteigenschaften des Polyolefins nicht beeinflussen und im Endprodukt verbleiben können. Darüber hinaus ist eine optimale Morphologiekontrolle möglich, z.B. im Hinblick auf eine hohe Schüttdichte des Polymergranulats.

Um den Ablauf solcher wirtschaftlich hochrelevanter Industrieprozesse im Labormaßstab zu erforschen, verwendet man allgemein Glas- oder Stahlautoklaven von 500–5000 mL Fassungsvermögen. Bei Suspensions- oder Gasphasenpolymerisationen kann der Monomerverbrauch dabei mit Massendurchflussmessern online ermittelt werden. Wichtige Informationen über die Trägerfragmentierung liefern elektronenmikroskopische Untersuchungen von Schnittpräparaten einzelner Katalysator-Partikel in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit. Jüngst wurde die Reaktionskalorimetrie erfolgreich zur Umsatzbestimmung in der Suspensions- und Massepolymerisation eingesetzt.<sup>[1]</sup> Über ein Verfahren zur videomikroskopischen Beobachtung der Butadienpolymerisation eines auf Kieselgel fixierten Ziegler-Katalysators auf Basis von Neodym wurde erstmals von der Arbeitsgruppe um Reichert<sup>[2]</sup> berichtet. Experimente zur Online-Beobachtung

[\*] Prof. Dr. Dr. G. Fink, Dipl.-Chem. S. Knoke, Dipl.-Chem. D. Ferrari, Dr. B. Tesche  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2980  
E-mail: fink@mpi-muelheim.mpg.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

von wachsenden Polyolefinpartikeln wurden auch von Weikert et al. beschrieben.<sup>[3]</sup>

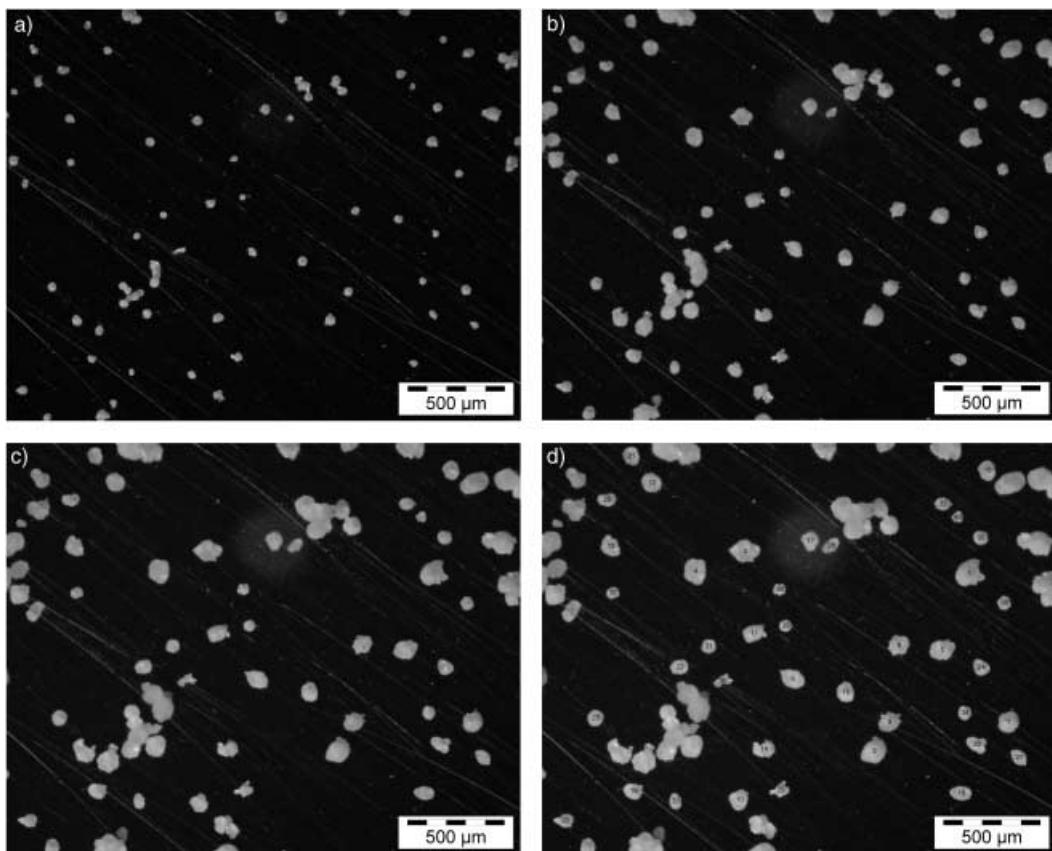
Ziel unserer Arbeit ist, das Potenzial der Videomikroskopie zu verdeutlichen. Dies gelingt am Beispiel einer Polymerisation von Ethylen mit einem heterogenen Zirconocen/MAO/SiO<sub>2</sub>-Katalysator in der Gasphase unter lichtmikroskopischer In-situ-Beobachtung. Das hierzu entwickelte Verfahren ermöglicht die parallele Detektion des individuellen Polymerwachstums einer großen Anzahl von Katalysatoreinzelpartikeln. Neben einer Visualisierung des Polymerwachstums und der direkten Abbildung der Morphologiereplikation ist es dabei auch gelungen, detaillierte Informationen über die Polymerisationskinetik zahlreicher Katalysatorkörper, die im industriellen Prozess als diskrete Mikroreaktoren agieren, zu gewinnen. Hierzu kam eine spezielle Apparatur zum Einsatz, deren Kernstück ein Fenserautoklav mit Anschluss an eine Vakuumquelle und eine Monomergasversorgung ist. Zur Partikelbeobachtung dient eine Mikroskopoptik mit hochauflösender Digital-Kamera. Eine detailliertere Schilderung des Versuchsaufbaus findet sich in den Hintergrundinformationen.

Das verwendete Katalysatorsystem besteht aus einer Zirconocen-Verbindung, die zusammen mit dem Co-Katalysator Methylaluminoxan (MAO) auf hoch porösem, sphärischem Siliciumdioxid in einem Suspensionsprozessträgerfixiert wurde. Die Trägermorphologie wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) direkt und nach Anwendung spezieller Präparationsverfahren im Transmissionselektron-

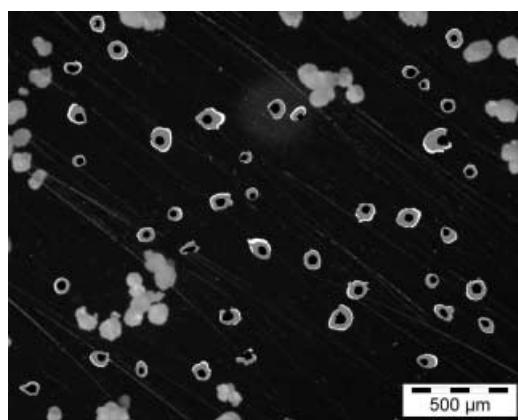
nenmikroskop (TEM) untersucht, der Aluminium- und Zirconiumgehalt wurde elementaranalytisch bestimmt. Die Verteilung der Aktivkomponenten wurde an Querschnittspräparaten mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) kontrolliert.

In Abbildung 1 sind vier Aufnahmen aus einer Bildsequenz von 540 Bildern gezeigt (ein Film aller 540 Einzelbilder ist in den Hintergrundinformationen abrufbar). Es wurde bei 60°C und 10 bar Ethylen 180 Minuten polymerisiert, wobei alle 20 Sekunden eine mikroskopische Aufnahme angefertigt wurde. Abbildung 1a zeigt den Katalysator zum Zeitpunkt der Beaufschlagung mit Monomergas (0 Minuten Reaktion). In den Abbildungen 1 b–d sind Momentaufnahmen der Polymerisation nach 60, 120 und 180 Minuten wiedergegeben.

Abbildung 2 zeigt eine Überlagerung der detektierten Partikel aus Aufnahme 1a (0 Minuten) und 1b (60 Minuten) mit der Mikrographie nach 180 Minuten Polymerisation. Man erkennt das sukzessive Wachsen aller Einzelkörper unter Replikation der Form des Katalysatorträgers durch die Polymerpartikel. Mit der Bildverarbeitungs-Software analySIS Pro wurde in den 540 aufgenommenen Einzelbildern die Projektionsfläche von 40 ausgewählten Partikeln automatisiert ermittelt. Es wurden nur solche Partikel berücksichtigt, die über die gesamte Polymerisationsdauer als freiliegende Einzelpartikel komplett abgebildet sind. Diese Partikel sind in Abbildung 1d gemäß ihrer Endgröße nach 180 Minuten durchnummeriert, um sie mit den individuellen Kurven in den Abbildungen 3–5 direkt korrelieren zu



**Abbildung 1.** a–d) Vier Momentaufnahmen wachsender Polymerpartikel, aufgenommen nach 0, 60, 120 und 180 Minuten Polymerisation unter 10 bar Ethylen bei 60°C. In (d) sind die detektierten Partikel gemäß ihrer Endgröße nach 180 Minuten Polymerisation nummeriert.

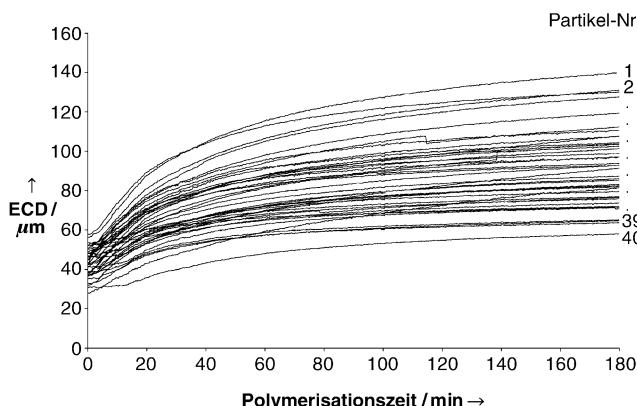


**Abbildung 2.** Überlagerung der detektierten Partikel aus Aufnahme 1a (0 Minuten) und 1b (60 Minuten) mit der Mikrographie nach 180 Minuten Polymerisation (1d).

können. Die Bildbearbeitung wird im experimentellen Teil der Arbeit in den Hintergrundinformationen detailliert beschrieben.

Obgleich die Projektionsfläche primäre Messgröße ist, lassen sich Partikelgrößen leichter erfassen, wenn der Partikeldurchmesser oder das Partikelvolumen angegeben werden. Deshalb bietet es sich an, aus der Projektionsfläche den Durchmesser eines flächengleichen Kreises (equivalent circle diameter, ECD) oder das Volumen einer Kugel gleicher Projektionsfläche (equivalent sphere volume, ESV) zu berechnen.

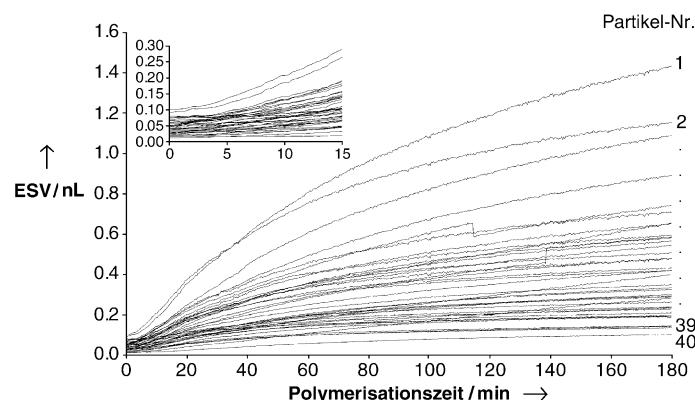
Als Ergebnis der quantitativen Bildauswertung ist die Auftragung des ECD in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit in Abbildung 3 dargestellt. Es zeigt sich erwartungsgemäß allgemein ein kontinuierlicher Anstieg der Partikelgröße mit fortschreitender Polymerisationsdauer. Gemeinsam scheint auf den ersten Blick auch das kinetische Profil. Die Korngrößenverteilung des Katalysators wird durch die Polymerpartikel repliziert, mit dem Ergebnis einer Vergrößerung des Partikeldurchmessers um den Faktor 2 nach 180 Minuten Polymerisation. Augenfällige Unregelmäßigkeiten sind die Sprünge in je einer



**Abbildung 3.** Diagramm der Partikelexpansion bei der Gasphasenpolymerisation unter 10 bar Ethylendruck bei 60°C. Die den einzelnen Kurven zugehörigen Partikel sind gemäß ihrer Endgröße nach 180 Minuten in Abbildung 1d nummeriert.

Kurve nach 115 bzw. 140 Minuten. Betrachtet man die zugrundeliegenden Bilder, so erkennt man, dass diese Sprünge durch ein plötzliches Umkippen einzelner Polymerkörner verursacht worden sind. Aufgrund der nicht ideal sphärischen Partikelform ist im Fall der Unstetigkeit nach 115 Minuten ein plötzliches Absinken der Partikelgröße zu erkennen. Beim Umkippen einer anderen Partikel nach 140 Minuten zeigt sich eine sprunghafte Vergrößerung.

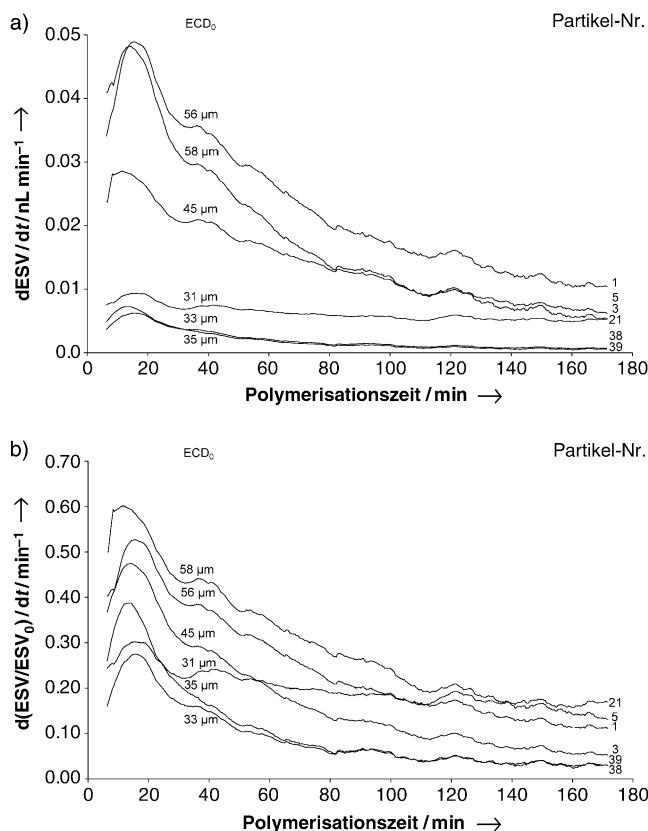
Abbildung 4 zeigt das Ansteigen der ESV als Funktion der Zeit. In einer hier etwa 15 Minuten andauernden Phase nimmt die Steigung der Kurven – also die Polymerproduktion – kontinuierlich zu. Die Ausschnittsvergrößerung verdeutlicht aber auch die Unregelmäßigkeit in diesem Bereich. Modellhaft lässt sich jedes Einzelkorn des Katalysators als ein diskreter Mikroreaktor auffassen, d.h., die Unregelmäßigkeiten in diesem Bereich können auch als unterschiedliche „Anfahrphasen“ der Mikroreaktoren angesehen werden.



**Abbildung 4.** Anstieg der Polyethylenproduktion (ESV) mit zunehmender Polymerisationszeit. 10 bar Ethyldruck, 60°C.

Ähnliche Differenzen im individuellen Anspringverhalten von Einzelpartikeln wurden jüngst auch in der Propylenmassepolymerisation beobachtet und konnten auf eine inhomogene Cokatalysatorverteilung zurückgeführt werden.<sup>[4]</sup>

Noch deutlicher lässt sich das kinetische Profil durch ein geglättetes Ableiten des Partikelvolumens nach Savitsky-Golay<sup>[5]</sup> herausarbeiten. Abbildung 5a zeigt diese Art der Auswertung exemplarisch für die Partikel 1, 3, 5, 21, 38 und 39. Die Geschwindigkeits-Zeit-Kurven erreichen bei 10 bar und 60°C nach etwa 15 Minuten ein Maximum. Dann wird die Änderung des Partikelvolumens mit der Zeit – die Partikelexpansion – immer geringer, das Polymerkorn wächst langsamer. Ferner zeigen sich deutlich unterschiedliche Maxima der Geschwindigkeiten. Die an den Kurven notierten Ausgangsdurchmesser der Katalysatorpartikel lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die unteren haben einen Durchmesser von etwa 35 μm, die oberen einen Durchmesser von etwa 50 μm. Daraus folgt, dass Partikel mit einem kleinen Durchmesser anscheinend langsamer polymerisieren als Partikel mit einem größeren Durchmesser. Um die Aktivität von Partikeln unterschiedlicher Größe besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 5b die Geschwindigkeits-Zeit-Verläufe der Polymerisation auf das Volumen der

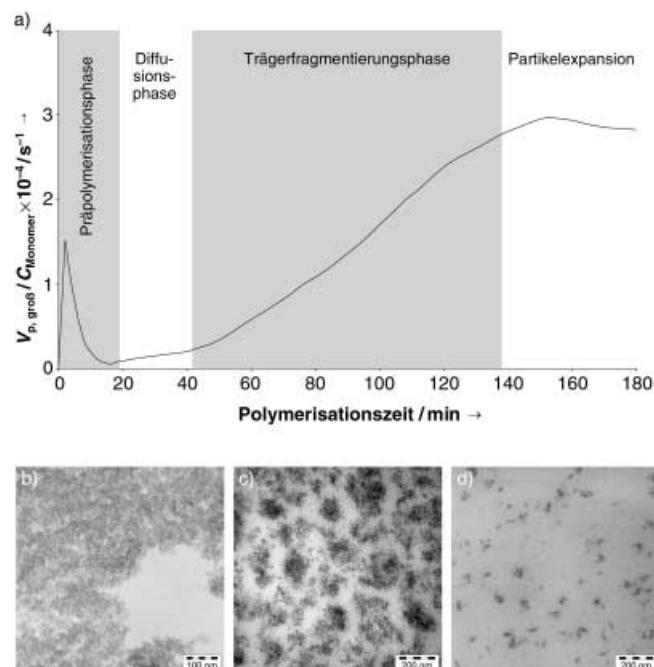


**Abbildung 5.** a) Geschwindigkeits-Zeit-Kurve der Polymerisation, erstellt durch geglättete Ableitung des Partikelvolumens nach Savitsky-Golay. Die Messpunkte wurden durch ein Polynom 2. Grades über 51 Punkte, 25 rechts und 25 links von der Ableitung, genähert und durch Ableiten dieser Angleich-Funktion erhalten. b) Auf das Katalysatorvolumen normierte Geschwindigkeits-Zeit-Kurve.

zugrundeliegenden Ausgangskatalysatorpartikel normiert. Auch diese Auswertung liefert individuelle Wachstumsgeschwindigkeitsverläufe und bestätigt die Tendenz, dass Partikel mit einem kleinen Durchmesser langsamer wachsen als Partikel mit einem größeren Durchmesser.

Nach dem „polymer growth and particle expansion model“<sup>[6,7]</sup> lässt sich der Polymerisationsprozess in kurzgefasster Form so darstellen (Abbildung 6): Auf eine Präpolymerisationsphase unmittelbar zu Beginn der Reaktion, bei der um die jeweiligen Partikel eine dünne Polymerhülle gebildet wird, folgt eine Phase verminderter Aktivität. Diese wird durch die diffusionslimitierende Wirkung der kristallinen Polymerhülle hervorgerufen. Nach dieser „Diffusionsphase“ sind in zunehmendem Maße auch aktive Zentren im Inneren der Partikel mit Monomer versorgt, sodass nun durch die hydraulischen Kräfte, die sich aus dem Polymerwachstum ergeben, die Fragmentierungsphase beginnt. Durch diese Fragmentierung des  $\text{SiO}_2$ -Trägers von außen nach innen werden neue polymerisationsaktive Zentren freigesetzt, sodass die Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit zunimmt.

Mit dem Erreichen des Geschwindigkeitsmaximums ist der Fragmentationsprozess abgeschlossen. Dieser Verlauf konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von Querschnittspräparaten einzelner Polymerpartikel charakterisiert werden.<sup>[6]</sup> Das  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial, das ursprüng-



**Abbildung 6.** a) Polymerisationsgeschwindigkeit in Suspension in Abhängigkeit von der Zeit mit den verschiedenen Ablaufphasen. b-d) TEM-Mikrographien von Ultradünnsschnitten der Katalysatorpartikel (b), einer Polymerpartikel in der Fragmentierungsphase (c) und einer Polymerpartikel in der Phase der Partikelexpansion (d).

lich aus ca. 30–60 µm großen Partikeln bestand, liegt nun in Form seiner 10–20 nm großen Primärpartikel feinst verteilt in einer Polymermatrix vor, die aufgrund der fortschreitenden Polymerisation expandiert. Die in Abbildung 5 sichtbare Verlangsamung der Partikelexpansion resultiert aus den immer länger werdenden Diffusionswegen. Die Zahl der polymerisationsaktiven Zentren nimmt nicht weiter zu, wohl aber die Polymermenge und damit die Partikelgröße sowie die Länge der Diffusionswege für das Monomer. Dieser gesamte Polymerisationsprozess ließ sich auch durch eine vollständige mathematische Modellierung belegen.<sup>[8]</sup>

In der Videomikroskopie lässt sich die Bildung einer diffusionslimitierenden Polymerhülle (Präpolymerisationsphase) als eine Änderung der Partikelfarbe und Partikeltransparenz kurz nach der Beaufschlagung des Autoklaven mit Monomergas beobachten. Führt man die Polymerisation bei einem geringeren Ethylendruck von 2.5 bar durch, so ist jetzt auch in der Videomikroskopie die Diffusionsphase deutlicher zu erkennen.

Das oben geschilderte unterschiedliche Verhalten beruht auf folgenden Ursachen, die den Polymerisationsprozess beeinflussen:

- Probleme mit der Wärmeabfuhr führen bei größeren Partikeln zu lokalen Überhitzungen (Hotspots). Die höheren Temperaturen bedingen eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und damit eine schnellere Fragmentierung.
- Unterschiedliche, nichthomogene Katalysatorverteilung im Volumen der Partikel, die z. B. durch den Trägerungsprozess verursacht wird.

- Verunreinigungen z. B. im Monomergas desaktivieren die Oberfläche der Katalysatorpartikel; dies wirkt sich bei kleinen Partikeln stärker aus als bei größeren.
- Die größeren Partikel enthalten pro Partikel mehr aktive Katalysatorzentren.

Unsere nächsten, weiterführenden experimentellen Untersuchungen sehen daher vor:

- Die geschilderten Einflüsse zu trennen und ihr Ausmaß zu bestimmen.
- Den Durchmesser der Katalysatorausgangspartikel über einen breiten Bereich zu variieren.
- Die Abhängigkeit der Partikelwachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Monomerkonzentration (Druck) zu bestimmen.

Die videomikroskopische Beobachtung ermöglicht erstmals einen mikrokinetischen Einblick in den Polymerisationsprozess mitträgerfixierten Katalysatoren auf der Ebene einzelner Katalysatorpartikel, was in Kombination mit anderen – integralen – Untersuchungsmethoden zum vertieften Verständnis des gesamten Polymerisationsprozesses führt. Gegenüber der kinetischen Analyse mit Massendurchflussmessern ergibt sich eine Empfindlichkeitssteigerung um etwa 4–5 Zehnerpotenzen. Bedingt durch diese hohe Empfindlichkeit, den geringen Katalysatorbedarf und die prinzipiell auch weit über 40 Kanäle ausbaubare Parallelisierung bietet sich die Methode auch für die Katalysatoroptimierung mit Methoden der kombinatorischen Chemie an.

Eingegangen am 4. April 2003,  
veränderte Fassung am 11. Juli 2003 [Z51582]

**Stichwörter:** Einzelkornkinetik · Heterogene Katalyse ·  
Polymerisationen · Trägerfixierte Metallocene ·  
Videomikroskopie

- 
- [1] a) F. Korber, K. Hauschild, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3323; b) F. Korber, K. Hauschild, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3329.
  - [2] a) C. Eberstein, B. Garmatter, K.-H. Reichert, G. Sylvester, *Chem. Ing. Tech.* **1996**, 68, 820; b) K. Zöllner, K.-H. Reichert, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 849; c) K. Zöllner, K.-H. Reichert, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 707; d) K. Zöllner, K. Kallio, K.-H. Reichert, *DECHEMA Monogr.* **2001**, 137, 135.
  - [3] J. T. M. Pater, G. Weickert, W. P. M. Swaaij, *Chimia* **2001**, 55, 231.
  - [4] S. Knoke, F. Korber, G. Fink, B. Tesche, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 607.
  - [5] a) A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1627; b) J. Steiner, Y. Termonia, J. Deltour, *Anal. Chem.* **1972**, 44, 1906.
  - [6] a) G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1377; b) B. Steinmetz, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, B. Tesche, *DECHEMA Monogr.* **1998**, 134, 147.
  - [7] a) B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, *Acta Polym.* **1997**, 48, 392; b) J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. H. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 515; c) J. Zechlin, K. Hauschild, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 597.
  - [8] a) C. Przybyla, J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**, S. 321; b) C. Przybyla, B. Weimann, G. Fink in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**, S. 333.