

Bericht zum 2. Statusseminar des Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT II) zu dem Thema

„Mikrogele als Trägermaterialien für heterogene Cokatalysatoren“ (Projekt C2.3)

Prof. Dr. Helmut G. Alt, Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Projektleiter)

Prof. Dr. Manfred Schmidt, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz, 55099 Mainz

Dr. Jochen Ebenhoch, Wacker-Chemie GmbH, 84489 Burghausen

1. Einleitung und Problemstellung

Um das bei der homogenen Olefinpolymerisation auftretende „Reaktor fouling“ zu unterdrücken, ist es nötig die eingesetzten Katalysatoren zu heterogenisieren. Prinzipiell können zu diesem Zweck zwei Wege beschrrieben werden: Zum einen besteht die Möglichkeit einen katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplex auf einem Trägermaterial zu verankern. Dieses Konzept wurde im Rahmen von FORKAT I verfolgt, in dem Metallocenkomplexe auf einem Poly(organosiloxan)- μ -Netzwerk fixiert und nach der Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) zur Ethylenpolymerisation eingesetzt wurden. Die erzielten Katalysatoraktivitäten konnten allerdings nicht die Erwartungen erfüllen.

Zu anderen kann auch der Cokatalysator heterogenisiert werden. Im Verlauf von FORKAT II wurde deshalb ein Methylalumoxan-Cokatalysator direkt auf der Oberfläche verschiedener von der Wacker-Chemie GmbH und der AG Schmidt hergestellten μ -Gelen erzeugt. Die μ -Gele unterschieden sich dabei nur durch die Natur ihrer Oberflächenfunktionalisierung. Alle getesteten Systeme zeigten dabei vielversprechende katalytische Eigenschaften. Vor allem ein mit Methylgruppen funktionalisiertes μ -Gel scheint besonders geeignet. Dieses wurde deshalb ausgewählt, um einen möglichst universell einsetzbaren heterogenen Cokatalysator in der Hand zu haben, der sowohl bei der Polymerisation von Ethen als auch bei der stereoselektiven Polymerisation von Propen eingesetzt werden kann. Zudem sollte dieser universelle Cokatalysator auch geeignet sein, Übergangsmetallkomplexe unterschiedlichster Natur erfolgreich zu aktivieren.

2. Ergebnisse

2a. Synthese und Aktivität der heterogenen Katalysatorsysteme in Abhängigkeit vom H_2O/Al -Verhältnis und von der Natur des Übergangsmetallkomplexes

Die Wirkungsweise von Methylalumoxanokatalysatoren in Kombination mit Metallocenkomplexen beruht auf der Erzeugung von Monomethylmetallocenkationen, an deren freier Koordinationstelle das Olefin anlagert und so die Polymerisation gestartet werden kann. Diese kationische, katalytisch aktive Spezies wird durch ein vom Cokatalysator gebildetes Anion stabilisiert. Dieses Anion besitzt wahrscheinlich eine Käfigstruktur mit freiem Trimethylaluminium (TMA) im Käfiginneren.

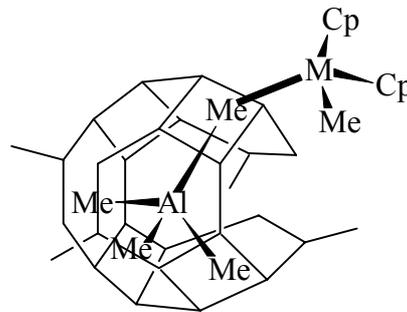


Abb. 1: Schematische Darstellung der Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies durch einen MAO-Käfig

Diese Käfige besitzen einen charakteristischen Gehalt an Sauerstoff und Aluminium.

Die Synthese von Methylalumoxan auf der μ -Geloberfläche erlaubt nun zum einen eine gezielte Einstellung dieses Sauerstoff/Aluminium-Verhältnisses durch Dosierung der zur Synthese verwendeten Wassermenge und zum andern eine Stabilisierung der so erzeugten Käfige durch das μ -Gel. Eine schrittweise Variation der Wassermenge sollte zu einer deutlichen Aktivitätssteigerung und so zu einer gezielten Optimierung der Katalysatorsysteme führen. Zur Synthese der Cokatalysatoren wurde die beim letzten Statusseminar vorgestellte partielle Hydrolyse von TMA in Gegenwart des Methyl- μ -Gels durch einen wasserhaltigen Gasstrom gewählt. Um möglichst unterschiedliche Katalysatorvorstufen zu testen wurden neben einem Zirkonocendichloridkomplex **A** auch Koordinationsverbindungen des Eisens und Nickels, **B** und **C**, (Abb. 2) auf ihr katalytisches

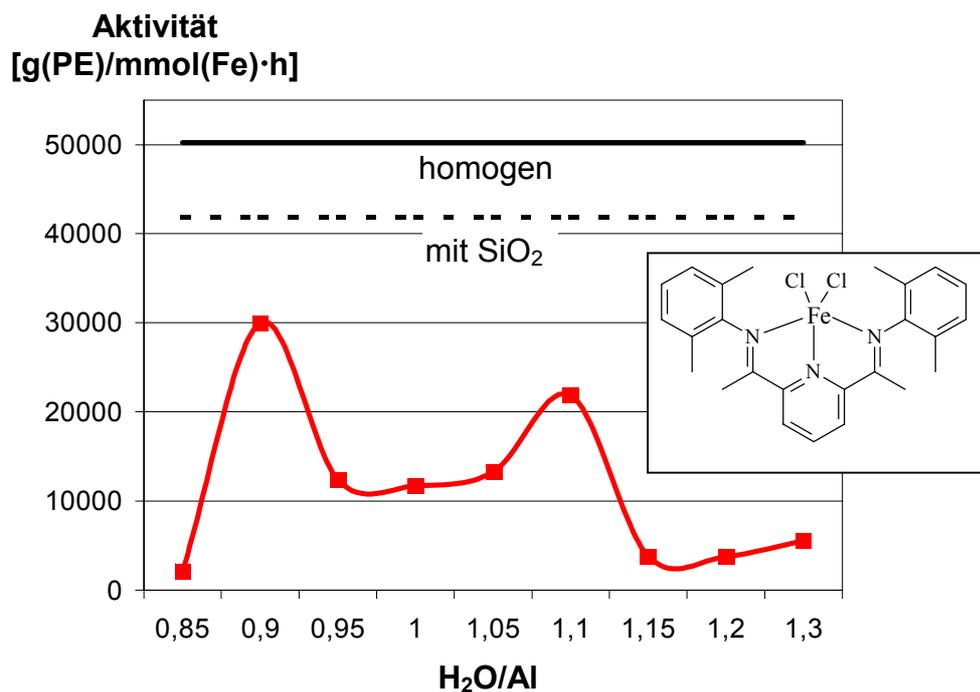


Abb. 4: Abhängigkeit zwischen Aktivität und H₂O/Al-Verhältnis im System partiell hydrolysiertes TMA/Me- μ -Gel/Fe-Komplex. Im Diagramm sind ebenso die maximalen Aktivitäten für den homogenen Fall und für das System partiell hydrolysiertes TMA/Kieselgel/Fe-Komplex als Linien angegeben. Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethen, 250 ml Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 in n-Hexan), Al : Zr = 250 : 1.

Der Metallocendichloridkomplex **A** zeigt bei der Aktivierung mit einem Cokatalysator, der mit einem H₂O/Al-Verhältnis von 0.9 synthetisiert wurde, einen starken Aktivitätsanstieg um das Dreifache. Zudem ist der Bereich, in dem der Aktivitätsanstieg beobachtet wird, sehr eng. Es darf daher angenommen werden, dass bei noch feinerer Anpassung des H₂O/Al-Verhältnisses eine weitere Verbesserung der Aktivität erreicht wird. Ähnlich sind die Ergebnisse in Falle des verwendeten Eisenkomplexes **B**. Hier zeigen sich sogar zwei lokale Maxima in der Aktivitätskurve. Die erzielten Aktivitäten wurden zum einem mit denen der homogenen Polymerisation und zum anderen mit den Aktivitäten von Systemen mit calciniertem Kieselgel als Träger verglichen. Nur im Fall des Metallocenkatalysators konnte die Aktivität, die mit dem Kieselgel-System erzielt wurde, durch Verwendung des μ -Gels übertroffen werden. Das μ -Gel besitzt dennoch gegenüber dem Kieselgel einige Vorteile. Zum einen sind die μ -Gele ohne weitere Vorbehandlung direkt zur Cokatalysatorsynthese einsetzbar, während das verwendete Kieselgel vorher einem aufwendigen und langwierigen Trockenprozess unterworfen werden muss. Weiterhin wurde das Potential an

Optimierungsmöglichkeiten der μ -Gel-Cokatalysatoren hinsichtlich einer Aktivitätsverbesserung bei weitem nicht ausgeschöpft.

2b. Einfluss des H₂O/Al-Verhältnisses auf die Molmassen der erhaltenen Polymere

Neben den Polymerisationsaktivitäten stehen auch die Einflüsse des Katalysatorsystems auf die Eigenschaften der gewonnenen Polymere in Vordergrund. Eine Grösse, die diese Eigenschaften nachhaltig beeinflusst, ist das Molekulargewicht des Polymers. Im Laufe der durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass nicht nur die Aktivität des Katalysators, sondern auch die Molmasse des Polymers vom eingesetzten H₂O/Al-Verhältnis abhängt.

Am deutlichsten zeigten sich diese Effekte bei den verwendeten Eisen- und Nickelkomplexen (Abb. 5 und 6)

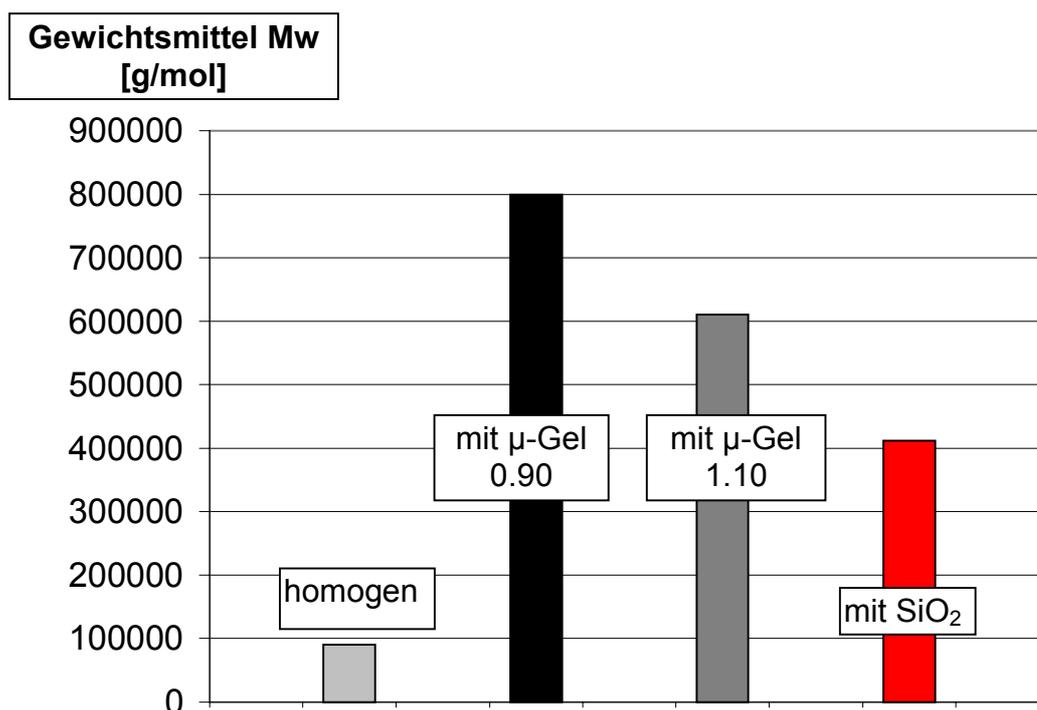


Abb. 5: Vergleich der Molmassen, die mit dem Eisenkomplex **B** erzielt wurden. Die Zahlen in der Datenbeschriftung geben das H₂O/Al-Verhältnis an, mit dem der Katalysator präpariert wurde. Die anderen Molmassen wurden für die Systeme mit der größten Aktivität ermittelt.

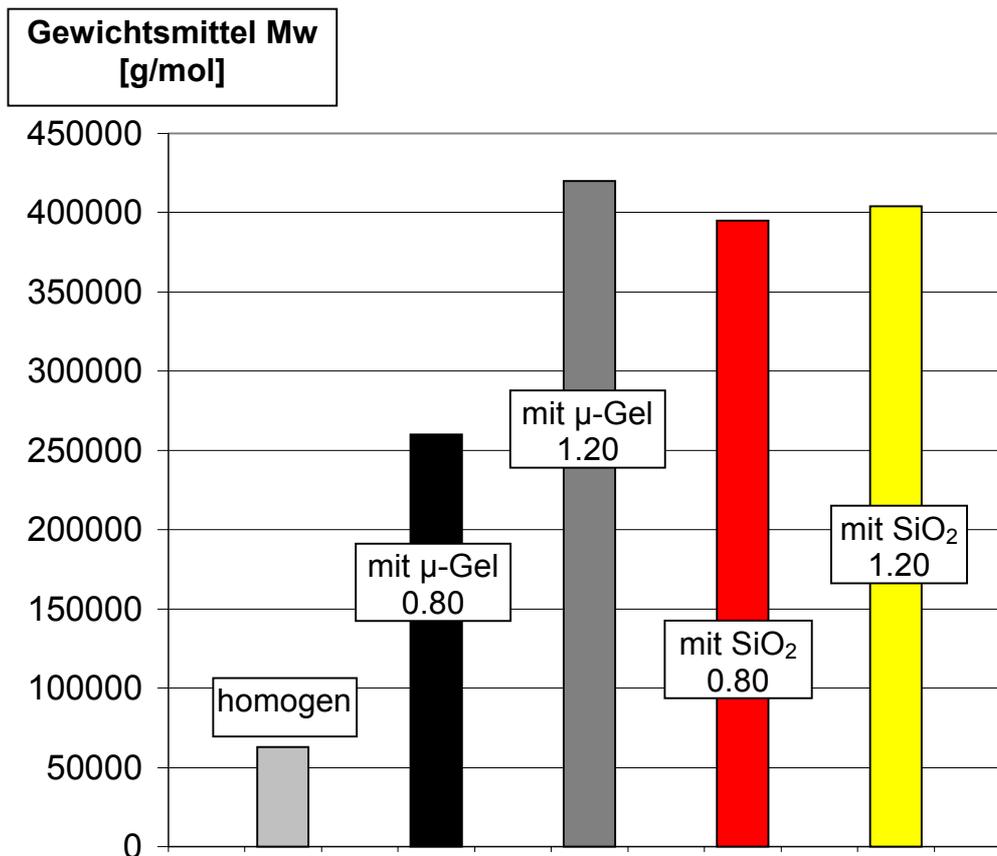


Abb. 6: Vergleich der Molmassen, die mit dem Nickelkomplex **C** erzielt wurden. Die Zahlen in der Datenbeschriftung geben das H₂O/Al-Verhältnis an, mit dem der Katalysator präpariert wurde. Die anderen Molmassen wurden für die Systeme mit der größten Aktivität ermittelt.

Es fällt auf, dass im Falle des Eisenkomplexes **B** die Molmassen mit steigendem H₂O/Al-Verhältnis sinken, während sie beim Nickelkomplex **C** steigen. Die getesteten Kieselgelsysteme zeigen dagegen kein so auffälliges Verhalten.

Dies läßt nun die Möglichkeit offen, nicht nur durch Veränderungen am Katalysator, sondern auch durch Variation des Cokatalysators die Polymereigenschaften nachhaltig zu beeinflussen.

2c. Einfluß des Cokatalysators auf die Taktizität bei der stereoselektiven Polymerisation von Propen

Bisher ist es nicht gelungen, mit heterogenen Cokatalysatoren auf μ -Gel- bzw. Kieselgelbasis befriedigende Aktivitäten bei der Polymerisation von Propen zu erzielen. Mit dem hier vorgestellten Cokatalysatorsystem, partiell hydrolysiertes TMA/Methyl- μ -Gel, dessen katalytisches Potential durch Variation des H_2O/Al -Verhältnisses bei der Ethylenpolymerisation verbessert wurde, konnte erstmals Propen mit guten Aktivitäten polymerisiert werden.

Um eine Aussage treffen zu können, ob der heterogene Cokatalysator die Taktizität bei der stereoselektiven Propenpolymerisation beeinflusst, wurden mehrere Versuche mit Katalysatoren unternommen, deren Verhalten aus der homogenen Katalyse bereits bekannt ist (Abb.7).

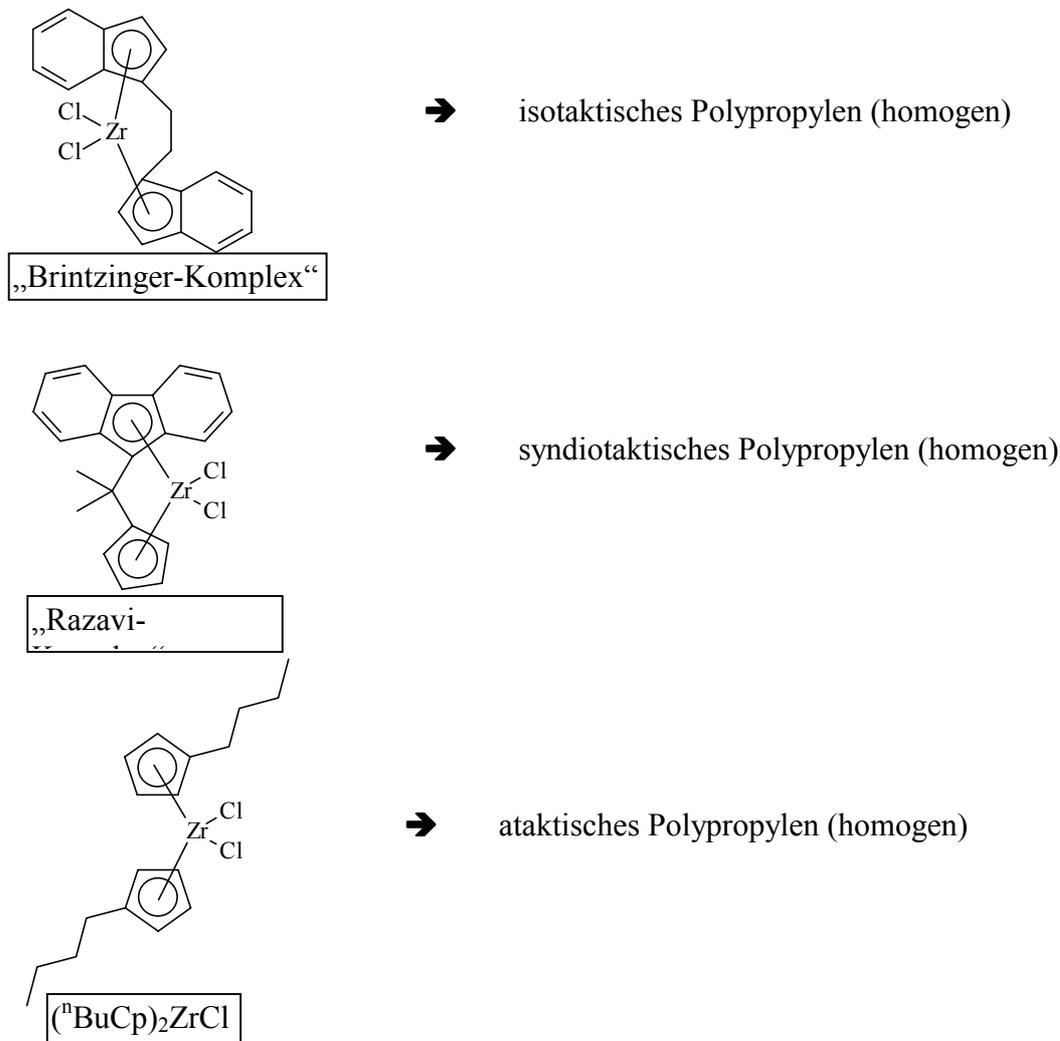


Abb. 7: Komplexe, die zur Propenpolymerisation verwendet wurden, und Taktizitäten des Polypropylens bei der homogenen Polymerisation.

Die mit diesen Katalysatoren im heterogenen Fall erzielten Aktivitäten liegen zwar noch weit unter denen, die bei der homogenen Polymerisation erreicht werden können, aber die Optimierung des Systems ist auch hier noch nicht abgeschlossen.

Von entscheidender Bedeutung war in diesem Zusammenhang die Taktizität der gewonnenen Polypropylene. So konnte die Isotaktizität des mit dem „Brintzinger-Komplex“ hergestellten Polypropylens durch die Heterogenisierung mit SiO₂ oder Methyl- μ -Gel sogar noch deutlich gesteigert werden (Abb.8).

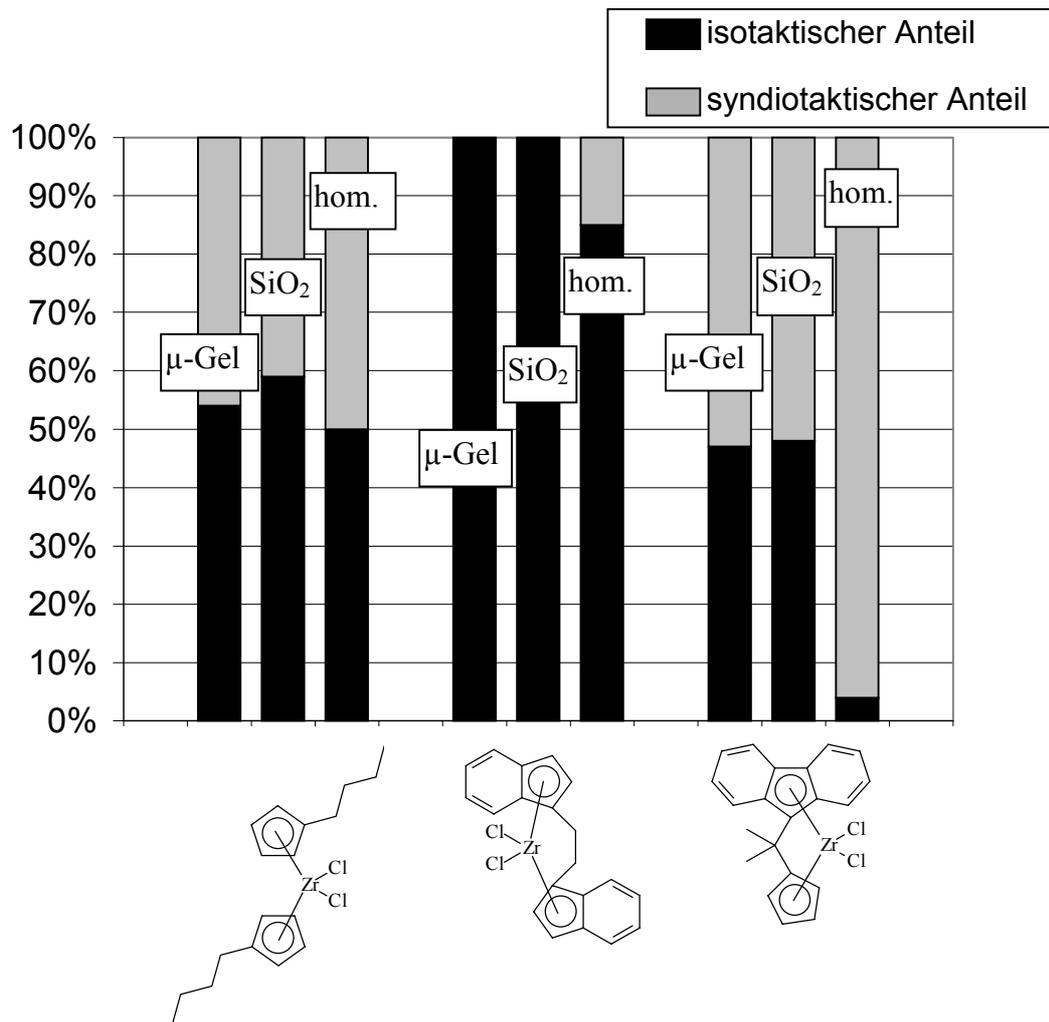


Abb. 8: Taktizitäten der gewonnenen Polypropylene. Die Taktizitäten wurden mit Hilfe der Hochtemperatur-¹³C-NMR-Spektroskopie durch Pentadenanalysen ermittelt.

3. Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Das Ziel der bisherigen Untersuchungen war es, einen möglichst universell einsetzbaren heterogenen Cokatalysator zu entwickeln, der hinsichtlich Aktivität und Steuerung der Polymereigenschaften bisherigen Systemen überlegen ist. Nachdem die Methyl- μ -Gel-Träger nun auch in grösserem Maßstab zur Verfügung stehen (Fa. Wacker-Chemie), ist die Möglichkeit gegeben, unter Einbeziehung eines Polyolefinproduzenten diese Trägersysteme zu optimieren und zur Marktreife zu bringen.

Weitere Forschungsschwerpunkte liegen in der Verbesserung der Cokatalysatorsynthese durch kontrollierte Hydrolyse von TMA. Einen neuen Ansatzpunkt hierfür liefern von der Arbeitsgruppe von Prof. M. Schmidt hergestellte wasserhaltige, sphärische Hohlkugeln auf Siliconbasis.

Vielversprechend scheint auch eine Fixierung von Eisen- und Nickelkoordinationsverbindungen an der μ -Geloberfläche. Dies würde zu einer Heterogenisierung des Katalysators selbst führen.

Die ersten Erfolge im Bereich der Propenpolymerisation eröffnen die Möglichkeit, die Cokatalysatoren hinsichtlich H_2O/Al - sowie Zr/Al -Verhältnis soweit zu optimieren, dass eine kommerzielle Nutzung möglich wird.

Desweiteren sind Überlegungen im Gange, Borat-Cokatalysatoren und käufliches MAO auf den μ -Gelen zu fixieren.

4. Zusammenfassung

Die in Zusammenarbeit mit der Wacker-Chemie GmbH entwickelten μ -Gele-Cokatalysatoren stellen eine gute Alternative zu den häufig gebräuchlichen kieselgelgetragerten Systemen dar. Die μ -Gele sind ohne aufwendige Vorbehandlung ab Werk direkt zur Cokatalysatorsynthese einsetzbar und können bereits von der Wacker-Chemie im technischen Maßstab hergestellt werden.

μ -Gel-Cokatalysatoren können für nahezu jeden Komplextyp zur Aktivierung verwendet werden und lassen sich gezielt hinsichtlich Aktivität und Polymereigenschaften optimieren. Die einfache Variation des H_2O/Al -Verhältnisses ermöglicht eine deutliche Steigerung der Polymerisationsaktivitäten und führt bei $(^nBuCp)_2ZrCl_2$ zu besseren Ergebnissen als bei vergleichbaren mit Kieselgel erzeugten Katalysatoren. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten mit Hilfe der μ -Gel-Cokatalysatoren erfolgreich neben Zirkonocenkomplexen auch Koordinationsverbindungen des Eisens und Nickels zur Polymerisation von Ethen eingesetzt werden.

Erste Experimente zeigen, dass μ -Gel-Cokatalysatoren für die heterogene Polymerisation von Propen geeignet sind. Zwar stehen die Arbeiten hier noch am Anfang, aber erste Erfolge bei der Gewinnung von hochgradig isotaktischem Polypropylen mit dem vergleichsweise billigen „Brintzinger-Komplex“ lassen ein grosses Potential auf diesem Gebiet erkennen.

Hier sollten in ähnlicher Weise wie bei der Ethylenpolymerisation die Aktivitäten durch Variationen bei der Cokatalysatorsynthese verbessert werden können.

Die von der Wacker-Chemie GmbH hergestellten μ -Gele können somit als universell einsetzbares Trägermaterial im Bereich der durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten Olefinpolymerisation eingesetzt werden. Eventuellen Nachteilen bei den erzielten Aktivitäten stehen die einfache Handhabung der μ -Gele und das gute Optimierungspotential gegenüber.

Um letztendlich zu kommerziell einsetzbaren Katalysatorsystemen zu gelangen, sind erste Gespräche über eine Kooperation mit dem deutschen Polyolefinanwender BAYER AG im Gange. Die Zusammenarbeit mit einem Polyolefinhersteller sollte zu weiteren Erkenntnissen über die Polymereigenschaften der mit μ -Gel-Cokatalysatoren gewonnenen Materialien und letztlich zur kommerziellen Nutzung im industriellen Maßstab führen.