

Teilprojekt C2.3

"Mikrogele als Trägermaterialien für heterogene Cokatalysatoren"

Prof. Dr. H. G. Alt

Laboratorium für Anorganische Chemie II

Universität Bayreuth

Prof. Dr. M. Schmidt

Institut für Physikalische Chemie

Universität Mainz

und

Dr. J. Ebenhoch

Wacker-Chemie GmbH

Burghausen

Bericht zum 1. 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 II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth (Projektleiter)

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

Dr. J. Ebenhoch, Wacker-Chemie GmbH, Burghausen

1. Einleitung und Problemstellung

Die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation steht vor dem Problem, das bei der Polymerisation in homogener Lösung auftretende „Reaktor fouling“ zu unterdrücken. Abhilfe kann die Heterogenisierung des Metallocenkomplexes bringen. Die Verlagerung des Kristallisationszentrums der wachsenden Polymerketten von der Reaktorwand auf einen heterogenisierten Katalysator löst in diesem Fall das Problem. Es sind viele Versuche unternommen worden, den Metallocenkomplex auf einem Trägermaterial zu verankern und dann einzusetzen. Im Rahmen von FORKAT I wurde dieses Konzept verfolgt und Metallocenkomplexe auf Poly(organosiloxan)- μ -Netzwerken fixiert, wobei allerdings die Katalysatoraktivität drastisch absank, obwohl überschüssiger Cokatalysator (Methylalumoxan MAO) eingesetzt worden war.

Im Rahmen von FORKAT II wurde nun einen Methylalumoxan-Cokatalysator auf verschiedenartige μ -Gelen zu fixieren, um so eine möglichst universell einsetzbare, heterogene Katalysatorkomponente zu erhalten. Die Eignung der μ -Gele als Trägermaterialien für den Cokatalysator galt es zu untersuchen, um herauszufinden, ob die Art des μ -Gels die Katalysatoreigenschaften beeinflusst.

2. Ergebnisse

2a. Synthese und Aktivität heterogener Katalysatorsysteme auf Basis μ -Gel-geträgerten MAO's

Es wurde ein neuer Weg beschritten, der in der Immobilisierung eines Cokatalysators auf μ -Gelen besteht, wobei gleichzeitig der bei homogener Reaktionsführung nötige hohe Überschuß eines Aluminioxans (MAO) deutlich reduziert werden kann. Es wird hierbei Trimethylaluminium (TMA) in Gegenwart des Trägermaterials partiell hydrolysiert. Anschließend wird der Metallocenkomplex zugefügt und so aktiviert.

Zur Hydrolyse des extrem reaktiven, pyrophoren TMA wurden folgende Verfahren entwickelt:

- a) Hydrolyse unter Trockeneiskühlung.
- b) Hydrolyse durch einen wasserdampfgesättigten Gasstrom.

Bei a) wird die nötige Wassermenge tropfenweise zu einer auf -78 °C gekühlten Mischung aus μ -Gel/Toluol/TMA gegeben. Anschließend wird sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird die zu immobilisierende Katalysatorvorstufe als Feststoff zugesetzt.

Bei Verfahren b) wird ein Gasstrom mit einer genau berechneten Wasserdampfmenge, durch eine Mischung aus μ -Gel/Toluol/TMA bei Raumtemperatur geleitet. Nachdem alles Wasser verbraucht ist, kann der Metallocenkomplex oder jede andere geeignete Katalysatorvorstufe zugegeben werden.

In Abbildung 1 ist der Prozeß der Bildung und gleichzeitigen Fixierung des Cokatalysators und der Katalysatorvorstufe schematisch dargestellt.

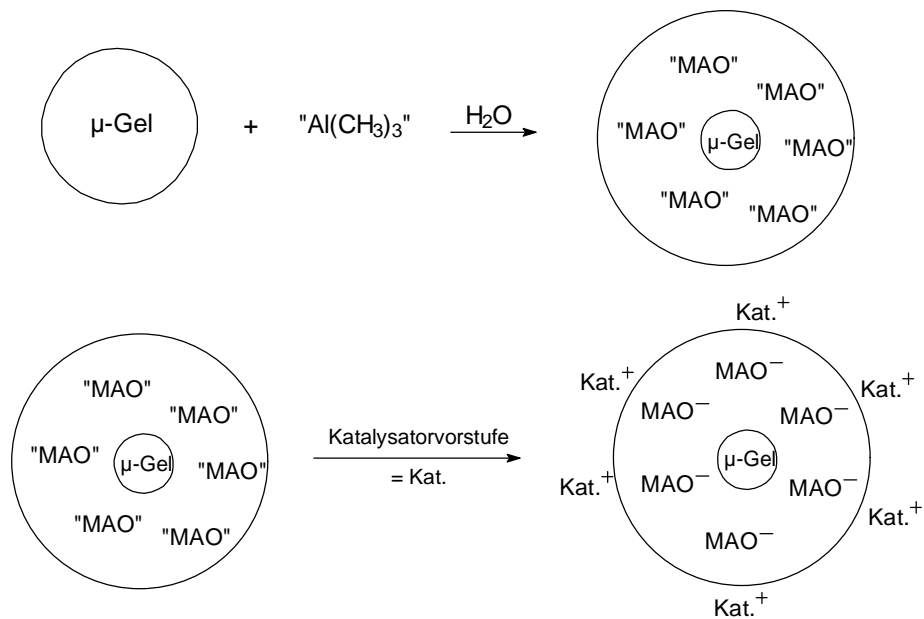


Abb. 1: Schematische Darstellung der Synthese eines aktivierten, heterogenen Katalysatorsystems, bei dem ein $\mu\text{-Gel}$ als Trägermaterial verwendet wird.

Bei der heterogenen Katalyse kommt der Art der Funktionalitäten an der Oberfläche des Trägermaterials entscheidende Bedeutung zu. Alternative Materialien, v.a. Kieselgele, werden als Träger bereits industriell genutzt, müssen jedoch aufwendig vorbehandelt werden und lassen Oberflächenmodifikationen nur bedingt zu. $\mu\text{-Gele}$ dagegen können mit einfachen Mitteln im Sinne des Anwenders modifiziert werden.

Es wurden bisher 35 unterschiedlich funktionalisierte $\mu\text{-Gele}$ aus der AG Schmidt und der Fa. Wacker-Chemie als Trägermaterialien für Aluminoxane getestet, wobei als Standardmetallocenkomplex Zirkonocendichlorid eingesetzt wurde.

In der folgenden Tabelle (Tab. 1) sind einige oberflächenmodifizierte $\mu\text{-Gele}$ und die Ergebnisse der Ethenpolymerisationen auszugsweise aufgelistet.

Funktionalität des μ -Gels	Oberflächen OH-Gehalt	Aktivität in $\text{g(PE)/g(Zr)} \cdot \text{h}^{-1}$	HT-GPC Molmassenmittelwert M_n in g/mol	Polydispersität (PE)	DSC Kristallinität α in % (PE)
H-	wenig	11624	156000	3.20	0.527
Chlorpropyl-	kein	32742	204500	3.04	0.473
ω -Hexenyl-	kein	42340	229300	3.86	0.493
Dodecyl-	kein	46665	188600	9.55	0.480
Octyl-	viel	4400	192100	2.92	0.507
Octyl-	wenig	38300	195000	3.45	0.502
Octyl-	kein	25200	234000	2.68	0.499
Dodecyl-	wenig	54300	109600	4.09	0.496
Octadecyl-	wenig	64400	281200	2.51	0.462
Phenyl-	viel	8500	208500	3.35	0.489
Phenyl-	wenig	39100	185700	2.52	0.552
Phenyl-	kein	22690	232400	2.95	0.529
Methyl-	wenig	67000	173100	2.16	0.481
Methyl-	kein	76200	227800	2.45	n.b.

Tab. 1: Übersicht über die verschiedenen μ -Gele und ihren Einfluß auf die Aktivität der damit dargestellten Katalysatoren. Verwendetes Metallocendichlorid: Cp_2ZrCl_2 ; Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethen, 500 ml Pentan, 1.0 ml Triisobutylaluminium (TIBA) (1.6 M in n-Hexan), 70 °C; heterogene Reaktionsführung, Al : Zr = 265 : 1, Al : O = 1.27 : 1.

Der Einfluß der Oberflächenmodifikation der μ -Gele auf den Verlauf der Polymerisation ist an den ermittelten Aktivitäten der jeweiligen Katalysatoren bzw. den Molmassen der erhaltenen Polymere deutlich erkennbar.

μ -Gele mit Methylgruppen an der Oberfläche waren bei der Verwendung des einfachsten Metallocenkomplexes Zirkonocendichlorid (Cp_2ZrCl_2) als Katalysatorvorstufe bisher das geeignetste Trägermaterial in bezug auf die Katalysatoraktivität. Die Aktivität kann gegenüber der Metallkomplexfixierung (FORKAT I) verdoppelt werden.

2b. Abhängigkeit der Aktivität vom Al/Zr-Verhältnis im System μ -Gel/MAO/ Cp_2ZrCl_2

Wesentlich für eine spätere Anwendung sind Vorteile beim Vergleich mit schon bekannten und käuflichen Produkten. Im folgenden wird das μ -Gel geträgerte Katalysatorsystem μ -Gel/Cokatalysator/ Cp_2ZrCl_2 mit kommerziellen Cokatalysatoren verglichen.

Ausschlaggebend sind dabei vergleichbare Aktivitäten bei ähnlichen Aluminium / Zirkonium-Verhältnissen.

Abbildung 2 zeigt die Korrelation Aktivität – Aluminium/Zirkonium Verhältnis von vier verschiedenen Cokatalysatorsystemen mit Cp_2ZrCl_2 . Bei den Vergleichsprodukten handelt es sich um verschiedene kieselgelgeträgerte MAO's.

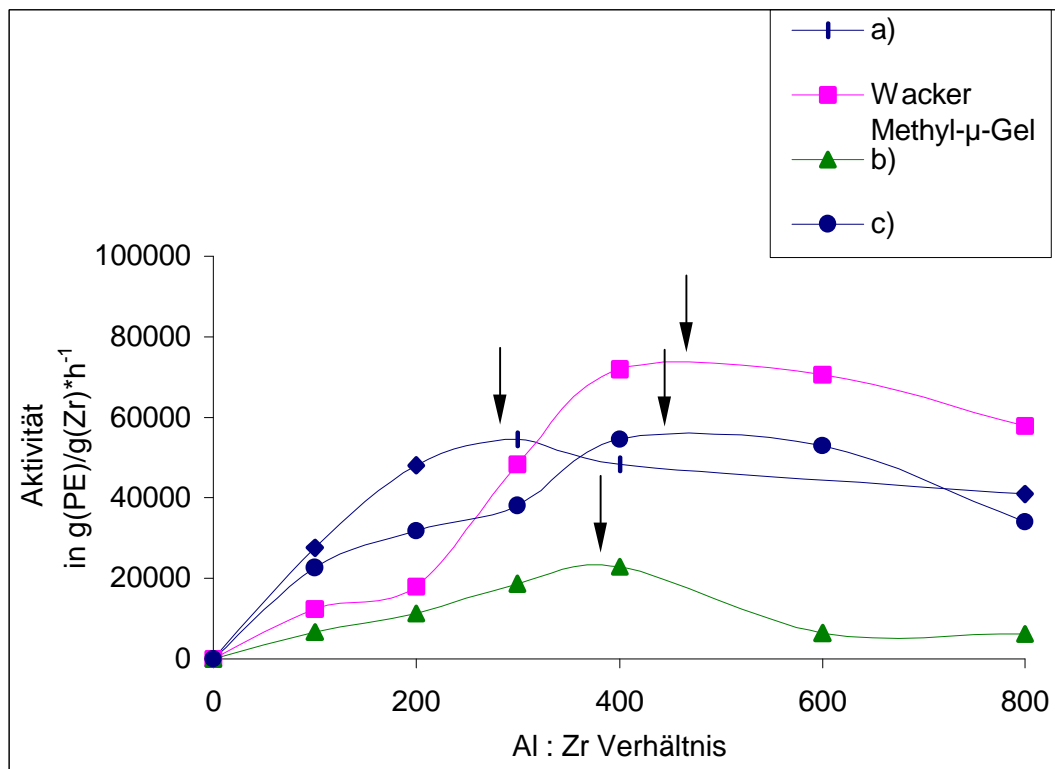


Abb. 2: Aktivitätsvergleich bei unterschiedlichen Al : Zr Verhältnissen der verschiedenen Cokatalysatoren. Katalysatorvorstufe: Cp_2ZrCl_2 ; Hydrolysemethode a) bei Wacker Methyl- μ -gel. Direkte Immobilisierung der Katalysatorvorstufe bei den verschiedenen kommerziellen, kieselgelgeträgerten Cokatalysatoren a), b), c). Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethen, 500 ml Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 70 °C; heterogene Reaktionsführung.

Die höchsten Aktivitäten (jeweils gekennzeichnet durch den Pfeil) werden jeweils bei unterschiedlichen Al : Zr Verhältnissen erreicht. Die Maxima liegen zwischen 300 : 1 und 450 : 1 für die ausgewählten Systeme. Damit sind sie aber deutlich niedriger, als die, bei denen bei der homogenen Polymerisation die höchsten Aktivitäten erzielt werden (Al : Zr ~ 20000 : 1). μ -Gele als Trägermaterialien für den Cokatalysator erzielen mit Cp_2ZrCl_2 als Katalysatorvorstufe ein Aktivitätsmaximum bei einem geringfügig höheren Al : Zr Verhältnis. Sie liegen damit über den vergleichbaren, kieselgelgeträgerten Cokatalysatoren.

2c. Vergleich der Aktivität des Systems Träger/MAO/Cp₂ZrCl₂ bei Verwendung von μ -Gelen bzw. kommerziellen Trägern auf Kieselgelbasis

Als Katalysatorvorstufe eignet sich Zirkonocendichlorid besonders für einen Vergleich verschiedener Cokatalysatoren. Cp₂ZrCl₂ ist patentrechtlich frei zugänglich und preisgünstig. Ein Aktivitätsvergleich der heterogenisierten Systeme, der bei einem Al : Zr Verhältnis von 300 : 1 durchgeführt wurde, ist in Abbildung 3 dargestellt.

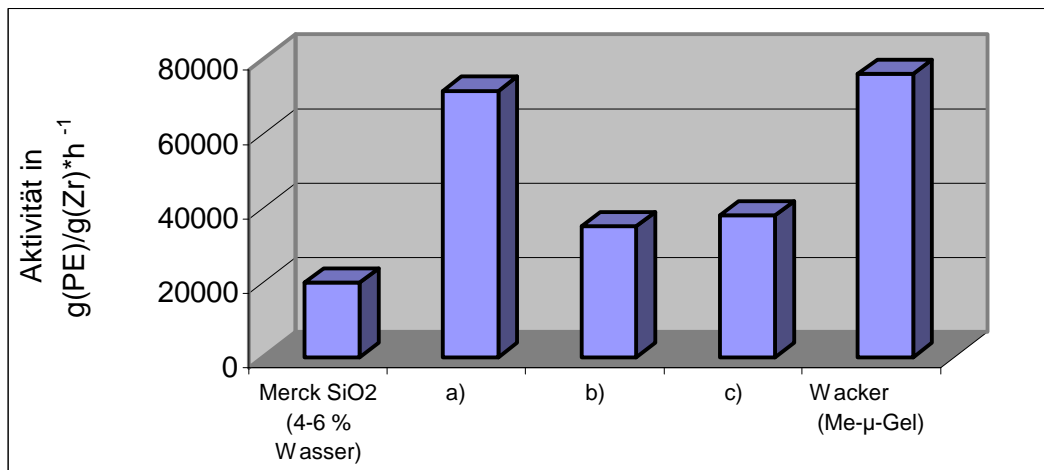


Abb. 3: Aktivitätsvergleich verschiedener Cokatalysatoren bei einem Al : Zr Verhältnis von 300 : 1. Katalysatorvorstufe: Cp₂ZrCl₂; Direkte Immobilisierung der Katalysatorvorstufe bei den kommerziellen, kieselgelgeträgerten Cokatalysatoren a), b), c). Nachträgliche Trägerung der Katalysatorvorstufe bei Methyl- μ -Gel. Polymerisationsbedingungen: 10 bar Ethen, 500 ml Pentan, 1.0 ml TIBA (1.6 M in n-Hexan), 70 °C; heterogene Reaktionsführung.

Auch bei gleichem Al : Zr Verhältnis erweist sich das μ -Gel geträgerte Katalysatorsystem als überlegen. Die übrigen untersuchten kieselgelgeträgerten Cokatalysatoren erreichen in keinem Fall die Aktivität des μ -Gel-Systems; die Aktivitäten liegen zum Teil deutlich darunter.

Bei der Aktivierung anderer Metallocenkomplexe, wie z.B. (C₅H₄Bu)₂ZrCl₂, mit den μ -Gel-geträgerten Cokatalysatoren werden ähnliche Trends beobachtet.

3. Zusammenfassung

μ -Gele eignen sich allgemein als Trägermaterialien für Cokatalysatoren, die in der heterogenen Olefinpolymerisation eingesetzt werden. Dabei wird die maximale Aktivität bei einem niedrigen Aluminium / Zirkonium Verhältnis erreicht, wohingegen bei der homogenen Polymerisation ein hoher Überschuß an Cokatalysator benötigt wird. Durch die Heterogenisierung des Cokatalysators wird bei der Polymerisation zudem das Reaktor fouling verhindert.

Durch die Möglichkeit, bei den μ -Gelen die Oberfläche einfach modifizieren und die Polymereigenschaften damit variieren zu können, bietet sich dieses Trägermaterial für einen vielfältigen Einsatz in der heterogenen Olefinpolymerisation an. Um vergleichbare Ergebnisse mit kieselgelgeträgerten Cokatalysatoren zu erhalten, müssen diese meist durch Kalzinierung vorbehandelt werden. Das Kieselgel verliert hierbei unter Verringerung des Silanolgruppenanteils einen beträchtlichen Anteil an Wasser. Durch die Kalzinierung wird die Oberfläche des Kieselgels so modifiziert, daß der eigentliche Cokatalysator später wenig an Aktivität verliert. Der Prozeß ist allerdings sehr zeit- und energieaufwendig, da er bei hohen Temperaturen durchgeführt wird. μ -Gele brauchen einem solchen Prozeß nicht unterworfen zu werden, da ihre Oberfläche bei der Synthese mit den gewünschten Funktionalitäten belegt werden kann.