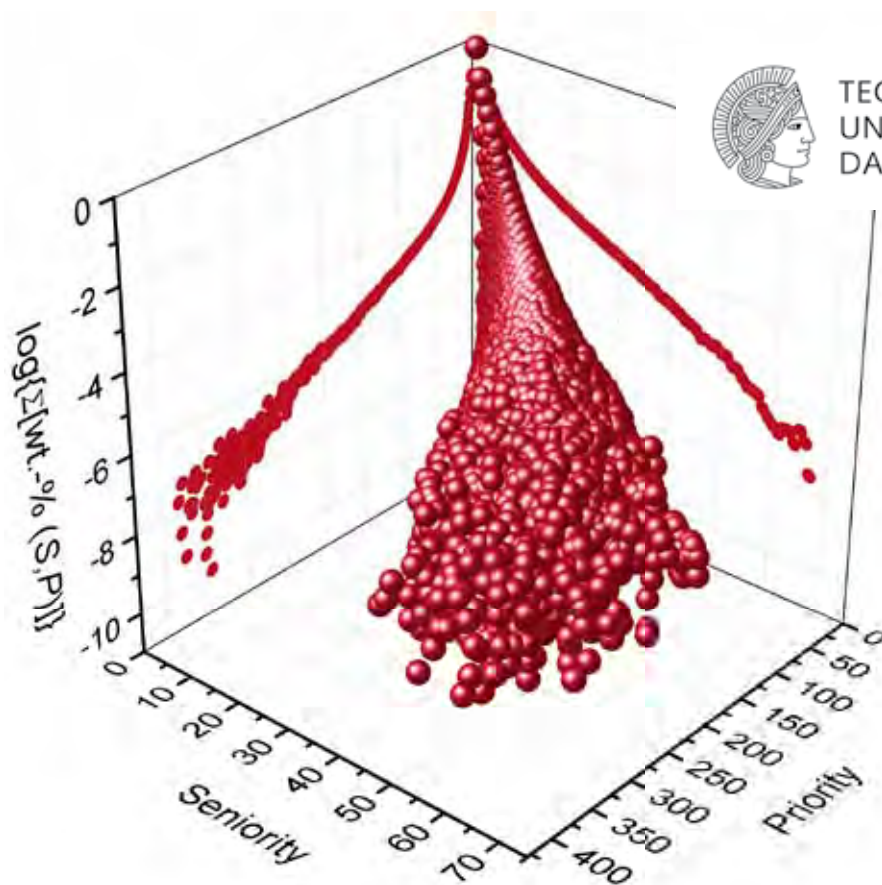

David Eckes

Modelling of the Industrial LDPE-Synthesis for the Tail-End Reactor Technology

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 10



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Modelling of the Industrial LDPE-Synthesis for the Tail-End Reactor Technology

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

David Eckes, M.Sc.

aus Seligenstadt

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| Referent: | Prof. Dr. Markus Busch |
| Korreferent: | Prof. Dr. Matthias Rehahn |
| Zweiter Korreferent: | Prof. Dr. Andreas Seidel-Morgenstern |
| Tag der Einreichung: | 19. Juli 2017 |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 13. November 2017 |

Darmstadt 2018

D17



Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 10

David Eckes

**Modelling of the Industrial LDPE-Synthesis
for the Tail-End Reactor Technology**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2018

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5960-1

ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Danksagung

Viele Personen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sei es auf wissenschaftlicher oder auch auf persönlicher Ebene. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen um mich bei einigen dieser Personen zu bedanken.

Zu aller erst möchte ich mich bei meinem Betreuer und Doktorvater Prof. Dr. Markus Busch für die Möglichkeit bedanken an diesem interessanten und herausfordernden Thema zu arbeiten. Ich möchte besonders die andauernde Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen betonen. Mir wurde die Möglichkeit gegeben äußerst eigenständig an einem Projekt zu arbeiten, welches in Kooperation mit einem Industriepartner durchgeführt wurde. Besonders dankbar bin ich auch für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen vorzustellen zu können.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Übernahme des Korreferats bedanken und bei Herrn Prof. Dr. Nico van der Vegt und Prof. Dr. Marcus Rose für die Bereitschaft als Fachprüfer Teil der Prüfungskommission zu sein.

Darüber hinaus möchte ich gerne meinen Projektpartnern aus Industrie und Wissenschaft danken, die maßgeblich geholfen haben das Projekt voranzutreiben. Zunächst möchte ich dem Projektteam von SCG Co. Ltd. danken: Dr. Watcharee Cheevasrirunguang, Kanyanut Narkchamnan, Piyawan Tiyapiboonchaiya und Choosak Kiwjaroen. Der Einblick in den industriellen Herstellungsprozess und die entsprechenden Prozess-, sowie Analytikdaten sind das Fundament dieser Arbeit. Ich möchte besonders das Vertrauen und die Gastfreundschaft hervorheben, welche mir in Thailand entgegengebracht wurde. Vielen Dank dafür!

Zudem gilt mein Dank Dr. Daniel Read und Dr. Chinmay Das der Universität Leeds, die beide einen unschätzbaren Beitrag zum Gelingen dieses Projekts geleistet haben. Ich bin dankbar für all die fruchtbaren Diskussionen im Rahmen dieses Projekts und darüber hinaus.

Auch möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken, die mich in den verschiedenen Phasen meiner Promotion unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt Dr. Eric Neuhaus und Dr. Isabel Neuhaus, die beide

wunderbare Bürokollegen waren und gute Freunde sind. Ihre Arbeiten sind der Ausgangspunkt meiner Arbeit. Weiterhin möchte ich meinem ehemaligen Masterstudenten Sascha Griebenow danken, dessen Unterstützung gerade in schwierigen Phasen besonders wertvoll war. Auch möchte ich Julia Eigenseer, Anton Hilfer und Sebastian Wilhelm für ihre andauernde Diskussionsbereitschaft und ihren Humor danken. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Julia Eigensser und Anton Hilfer direkt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders meiner Familie - meiner Mutter Gloria, meinem Vater Eberhard und meiner Schwester Stefanie - danke ich zutiefst für ihren fortwährenden Glauben an mich; gerade in Zeiten des Zweifels. Eure liebevolle Unterstützung ist ein wundervolles Geschenk, für das ich besonders dankbar bin.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die modellgestützte Untersuchung eines industriellen Mehrzonenautoklaven in Kombination mit einem nachgeschalteten Rohrreaktor. Das beschriebene Reaktorsystem wird auf die Hochdruckpolymerisation von Ethen angewendet. Eine solche Erweiterung eines Autoklavenreaktors ist auch als Tail-End Rohrreaktor bekannt und wird im Rahmen der industriellen LDPE-Synthese als Debottleneckingstrategie eingesetzt. Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Nachpolymerisation im Rohrreaktor auf die polymere Topologie im Vergleich zum reinen Autoklavenprodukt zu untersuchen.

Dazu wird ein deterministisches und stochastisches Modell zu einer Hybridsimulation kombiniert. Erst werden, anhand eines deterministischen Modells, die vorliegenden Reaktionsbedingungen innerhalb des Reaktorsystems modelliert. Auf Basis dieser Ergebnisse wird anschließend ein stochastischer Algorithmus genutzt, um die detaillierte Struktur einzelner Polymermoleküle zu erhalten.

Dieses Vorgehen wird auf einen bestehenden Autoklavenreaktor angewendet und um einen zukünftigen Rohrreaktor erweitert. Der hohe Detailgrad der Hybridsimulation erlaubt, es den Einfluss des Rohrreaktors auf die polymere Mikrostruktur zu quantifizieren.

Mehrzonenautoklav

Die Hybridmodellierung zeigt in der Anwendung auf den Autoklavenreaktor zunächst Inkonsistenzen hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung. Zur konsistenten Beschreibung der polymeren Mikrostruktur des Autoklavenreaktors wird das kinetische Modell weiterentwickelt. Hierbei wird die Beschreibung des Einbaus terminaler Doppelbindungen um die Berücksichtigung der Verzweigungsstruktur erweitert. Weiterhin zeigt sich durch die Analyse der Polymerstruktur, dass das Modell nicht in der Lage ist, die typische hochmolekulare Schulter von Autoklavenprodukten korrekt abzubilden. Eine kinetische und topologische Analyse legt nahe, dass die hochmolekulare Schulter durch den Scherabbau von Polymeren im Reaktor entsteht. Die Plausibilität dieser Annahme wird im Anschluss anhand von CFD Rechnungen geprüft.

Zur Validierung der Simulation werden dem Modell experimentelle Daten gegenübergestellt. Hierbei handelt es sich um die Analyse der Molekulargewichtsverteilung mittels GPC, der mittleren Verzweigungsdichten anhand von ^{13}C -NMR und

des kettenlängenabhängigen Kontraktionsfaktors aus der Kombination von GPC und Lichtstreuung. Dabei wird eine gute Übereinstimmung für den Großteil der Proben gefunden. Auf Basis dieses Modells wird im Anschluss eine topologische Analyse anhand der Parameter Seniority und Priority durchgeführt. Veränderungen durch die folgende Polymerisation in der nachgeschalteten Rohrreaktorerweiterung können somit erfasst werden.

Tail-End Rohrreaktor

Zur Analyse des angefügten Rohrreaktors wird das kinetische Modell des Mehrzonenautoklaven auf die Geometrie eines Rohrreaktors übertragen. Zur korrekten Beschreibung der Erweiterung werden beide Reaktortypen auf jeder Ebene des Modells miteinander verknüpft. Die Vorhersagen des Modells zeigen auf, dass die polymere Mikrostruktur durch die Nachpolymerisation im Rohrreaktor beeinflusst wird. Dies ist an den im Vergleich breiteren Molekulargewichtsverteilungen und einer höheren mittleren Verzweigungsdichte zu erkennen. Dieser Trend verstärkt sich mit zunehmendem Umsatz im Rohrreaktor. Die polymere Topologie wird dabei durch Moleküle dominiert, die im Autoklavenreaktor entstehen und im Rohrreaktor durch den Transfer zum Polymer weiterwachsen. Große, rheologisch wichtige Moleküle werden im Rohrreaktor durch die Kombination von bereits existierenden Molekülen gebildet.

Contents

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Introduction | 1 |
| 1.1 | Industrial Production of Polyethylene | 2 |
| 1.2 | Modelling of Polymerisation Networks | 6 |
| 2 | Fundamentals for Modelling the Polymerisation of Ethylene | 9 |
| 2.1 | Thermophysical Properties | 10 |
| 2.1.1 | Density | 10 |
| 2.1.2 | Heat Capacity | 10 |
| 2.1.3 | Viscosity | 12 |
| 2.1.4 | Thermal Conductivity | 12 |
| 2.2 | Reactor Modelling | 14 |
| 2.2.1 | Industrial Multi-Zone Autoclave Reactors | 14 |
| 2.2.2 | Industrial Tubular Reactors | 18 |
| 2.2.3 | Imperfect Mixing | 24 |
| 2.3 | Kinetic Modelling | 26 |
| 2.3.1 | Initiation | 26 |
| 2.3.2 | Propagation | 27 |
| 2.3.3 | Termination | 28 |
| 2.3.4 | Transfer to Low-Molecular Species | 29 |
| 2.3.5 | Transfer to High-Molecular Species | 31 |
| 2.3.6 | Propagation of Terminal Double Bonds | 33 |
| 2.3.7 | Fragmentation of Macromolecules | 38 |
| 2.3.8 | Summary of Kinetic Model | 42 |
| 2.4 | Hybrid Stochastic Modelling of the Ethylene Polymerisation | 45 |
| 2.4.1 | Deterministic Simulation in Predici | 46 |
| 2.4.2 | Stochastic Generation of Molecular Topologies | 48 |
| 2.4.3 | Approximation of Radical Distributions within a Stochastic Simulation | 59 |
| 2.4.4 | Accuracy of Stochastic Simulations | 66 |
| 2.4.5 | Analysis of Microstructural Parameters | 67 |
| 2.5 | Fluid Dynamic Modelling | 73 |
| 2.5.1 | Description of Flows | 73 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.5.2 | Discretisation of Geometries | 76 |
| 3 | Results and Discussion | 77 |
| 3.1 | General Aspects | 77 |
| 3.1.1 | Aspects of Modelling | 77 |
| 3.1.2 | Model Validation | 77 |
| 3.1.3 | Reactor Combination | 79 |
| 3.2 | Hybrid Stochastic Modelling of Industrial Multi-Zone Autoclave Reactors . | 80 |
| 3.2.1 | Basic Kinetic Model | 80 |
| 3.2.2 | Development of a consistent Hybrid Stochastic Model | 82 |
| 3.3 | Fluid Dynamic Modelling | 95 |
| 3.3.1 | Generic Geometry of a Four-Zone Autoclave Reactor | 95 |
| 3.3.2 | Reduced Kinetic Scheme | 96 |
| 3.3.3 | Mesh Independency | 97 |
| 3.3.4 | Results | 98 |
| 3.4 | Polymeric Microstructure of Autoclave LDPE | 104 |
| 3.4.1 | Molecular Weight Distributions | 104 |
| 3.4.2 | Long-Chain Branching | 106 |
| 3.4.3 | Contraction Factors | 109 |
| 3.4.4 | Topological Analysis | 111 |
| 3.5 | Application onto the Tubular Tail-End Reactor Technology | 115 |
| 3.5.1 | Deterministic Modelling of Coupled Reactor Systems | 115 |
| 3.5.2 | Hybrid Stochastic Modelling of Coupled Reactor Systems | 116 |
| 3.5.3 | Influence of the Post-Polymerisation onto the Polymeric Micro- structure | 118 |
| 4 | Conclusions | 131 |
| 4.1 | Multi-Zone Autoclave Reactor | 131 |
| 4.2 | Tubular Tail-End Reactor | 132 |
| 5 | Outlook | 135 |
| | Appendix | III |
| | Bibliography | XI |
| | List of abbreviations | XII |