
Maria Martina Dernbach

Applications of Modeling for Ethylene Polymerization Processes and their Products

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik
Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 23



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

LDPE



deterministic
model

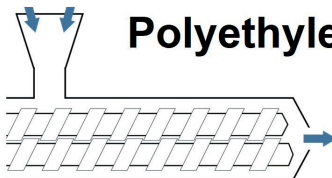


stochastic
model



rheology
model

HDPE



Polyethylene Blends



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Applications of Modeling for Ethylene Polymerization Processes and their Products

Anwendungsmöglichkeiten der Modellierung für
Ethylen Polymerisationsprozesse und deren Produkte

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

**Dissertation
von Maria Martina Dernbach**

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch
Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt 2022

Applications of Modeling for Ethylene Polymerization Processes and their Products
Anwendungsmöglichkeiten der Modellierung für Ethylen Polymerisationsprozesse und deren Produkte

Vorgelegte Dissertation von Maria Martina Dernbach

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Tag der Einreichung: 02. November 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2022

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 23

Maria Martina Dernbach

**Applications of Modeling for Ethylene
Polymerization Processes and their Products**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2023

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., 2022

Copyright Shaker Verlag 2023

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 978-3-8440-8927-1

ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

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

Danksagung

Der Abschluss meiner Promotion präsentiert einen großen und prägenden Abschnitt in meinem Leben. Ich möchte die Gelegenheit nutzen und allen herzlichst danken, die zum Gelingen dieser Arbeit und auch zu meinem Studium beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Busch. Vielen Dank für das spannende Thema, die wertvolle Unterstützung und die Möglichkeit meine eigenen Interessen mit einzuarbeiten.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Marcus Rose für die Übernahme des Korreferats bedanken. Bei Prof. Dr. Rolf Schäfer und Prof. Dr. Nico Bruns bedanke ich mich für die Bereitschaft als Fachprüfer Teil der Prüfungskommission zu sein.

Ich möchte mich bei der Firma LyondellBasell für die spannende Kooperation und gute Zusammenarbeit bedanken. Die Einblicke durch das Projekt in die chemische Industrie waren ein wertvoller Beitrag für meine Arbeit.

Bei der Firma Borealis möchte ich mich ebenfalls für die spannende Kooperation, gute Zusammenarbeit und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Besonders danken möchte ich hier Dr. Denis Yalalov. Die fachlichen Diskussionen haben mir viel Freude bereitet.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Rudolf Pfaendner und seinem Arbeitskreis am Fraunhofer Institut für die Möglichkeit den Mini-Extruder zu nutzen und die Polymerblends für meine Arbeit herzustellen.

Prof. Dr. Manfred Wilhelm vom KIT und seiner Arbeitsgruppe insbesondere Dr. Christos Georgantopolous und Dr. Masood Khabazian möchte ich für die rheologischen Messungen und fachliche Unterstützung danken.

Bei dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. Markus Busch möchte ich mich für die sehr schöne Zeit bedanken. Für die Hilfe bei den Hochdruckexperimenten möchte ich mich bei Alexander Klimeck bedanken, der ebenfalls ein wertvoller Diskussionspartner während meiner gesamten Promotion war. Für die Unterstützung im Bereich der Niederdruckpolymerisation und für die Bereitstellung von zahlreichen Proben bedanke ich mich bei Julia Eigenseer und Isabel Kronshorst. Ebenfalls möchte ich mich für die Unterstützung von Dorothea Mahr und Elisabeth Nowotny bei den GPC Messungen bedanken.

Bei den von mir betreuten Studenten Julian Kirsch, Philipp Frickel, Maurice Wingsheim, Moritz Mathes und Joshua Stahl möchte ich mich für die gute geleistete Arbeit bedanken, die zum Fortschritt meiner Arbeit beigetragen haben.

Meinen Bürokollegen Jonas Degenkolb, Elisabeth Nowotny und Lena Gockel möchte ich für die Unterstützung, spannenden Diskussionen und tolle Arbeitsatmosphäre danken. Neben der fachlichen Unterstützung hatte ich das Glück in dieser Zeit viele Freunde dazuzugewinnen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während meines gesamten Studiums und in der Promotionszeit unterstützt haben. Meinen Eltern Gabi und Georg danke ich für den liebevollen Rückhalt in allen Situationen und für ihre Unterstützung ohne die mir das Studium so nicht möglich gewesen wäre. Bei meinen Geschwistern David und Sarah möchte ich mich für den immer vorhandenen Rat, für ihre Motivation und ihren Humor in jeder Situation bedanken.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Teile im Gebiet der Polymerisationstechnik einteilen. Der erste Teil beschäftigt sich mit dem Prozess der frei-radikalische Polymerisation von Ethylen. Dabei werden sowohl industrielle als auch Laborprozesse mit Hilfe der Modellierung untersucht und die Ergebnisse mit experimentellen Daten unterlegt. Im zweiten Teil wird die Arbeit auf dem Gebiet der Metallocen katalysierten Polymerisation von Ethylen präsentiert. Die Modellierung wird in Anlehnung zum ersten Teil angewandt, um experimentell hergestelltes Polymer darzustellen. Des Weiteren wird ein kalorimetrisches Modell beschrieben, welches die Möglichkeit eröffnet, den Umsatz an einer Lösungspolymerisationsanlage während des Versuches zu bestimmen. Der letzte Teil beschäftigt sich mit der Herstellung und theoretischen Darstellung von Polyethylenblends mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus *high-density* Polyethylen (HDPE) und *low-density* Polyethylen (LDPE).

LDPE Die Modellierung der frei-radikalischen Polymerisation in unterschiedlichen Reaktortypen und Prozessskalen erfordert ein zuverlässiges Modell. Die Basis dazu bilden thermo-physikalische Daten und eine detaillierte Polymerisationskinetik für die Homopolymerisation von Ethylen und die Copolymerisation von Ethylen mit Methylacrylat. Der gewählte Modellierungsansatz besteht aus drei aufeinander aufbauenden Stufen. Die Basis bildet ein deterministisches Modell, in welchem nicht nur die vollständige Kinetik, sondern auch der modellierte Reaktor beschrieben wird. Darauf aufbauend wird die detaillierte Mikrostruktur mit einem stochastischen Modell simuliert. Mit diesen Informationen ist es möglich, rheologische Eigenschaften zu modellieren. Je nach Aufgabenstellung werden ein, zwei oder alle Modelle miteinander gekoppelt verwendet.

Zwei unterschiedliche industrielle Rohrreaktoren werden mit Hilfe des präsentierten Modellansatzes untersucht. Zum einen wird eine Optimierung durch eine zusätzliche Injektionsstelle für Peroxide entlang des Rohrreaktors zwischen zwei vorhandenen Injektionspunkten untersucht. Dabei soll der Umsatz erhöht und die Produkteigenschaften unverändert bleiben. Um eine fundierte Auswahl zu treffen, wird eine Sensitivitätsanalyse für die Position, den Massenfluss der Peroxide an der neuen Injektionsstelle und an den beiden alten Injektionsstellen durchgeführt. Das führt zu einem hohen Maß an Kombinationsmöglichkeiten. Nach Festsetzen der Limits und Reduzierung der Möglichkeiten durch die technischen Begebenheiten der Anlage, gibt es weiterhin eine Vielzahl an Möglichkeiten zu analysieren. Aus diesem Grund wird im ersten Schritt ausschließlich mit dem effizienteren deterministischen Modell gearbeitet. In einem zweiten Schritt werden dann die besten Lösungen mit Hilfe des vollständigen Modellierungsansatzes auf

gleichbleibende Polymereigenschaften untersucht. Die besten Optionen für die Implementierung einer zusätzlichen Injektionsstelle werden hiermit identifiziert.

Ein zweiter Industriereaktor wird auf ein untypisches Temperaturprofil während der Copolymerisation von Ethylen und Methylacrylat untersucht. Dazu werden die getroffenen Annahmen für die kinetische Modellierung und für das Polymerisationssystem systematisch reduziert. Im Fokus stehen die Stabilisator-systeme. Durch die Aufarbeitung mit Hilfe der Modellierung wird der in den Monomeren gelöste Sauerstoff als Hauptverursacher des ungewollten Temperaturverlaufs identifiziert.

Neben dem Industrieprozess wird der Modellierungsansatz ebenfalls auf einen Autoklaven im Labormaßstab angewandt. Die damit geplanten Versuche werden erfolgreich zur Herstellung von zwei spezifischen LDPE Proben verwendet. Damit wird verdeutlicht, dass das Modell ohne Anpassung der kinetischen Parameter oder thermo-physikalischen Daten in der Lage ist unterschiedliche Reaktortypen und Prozessskalen erfolgreich zu beschreiben. Die Polymere werden mittels Größenausschluss-Chromatographie, ^{13}C -NMR Spektroskopie und rheologischen Messungen charakterisiert.

HDPE Die Modellierung der Metallocen katalysierten Polymerisation von Ethylen basiert auf der Polymerisationskinetik und den thermo-physikalischen Daten des Systems. Analog zu der davor verwendeten Modellierungsstrategie, besteht der hier verwendete Ansatz aus einem deterministischem und stochastischem Modell. Bei dem betrachteten System handelt es sich um eine homogene Polymerisation mit Literatur bekannter Mikrokinetik für das verwendete Katalysatorsystem. Diese wird angewandt, um zwei unterschiedliche Proben darzustellen. Die Polymere werden in einer Lösungspolymerisationsanlage im Labormaßstab produziert und anschließend charakterisiert.

Neben der kinetischen Modellierung wird ein detailliertes kalorimetrisches Modell für die Lösungspolymerisationsanlage vorgestellt. Für das hochviskose System gibt es einen signifikanten Wärmeeintrag des Rührers, für welchen eine empirische Korrelation aufgestellt wird. Damit ist die Bestimmung der Reaktionswärme im stationären Zustand und ein Abschätzen des Umsatzes möglich.

Polyethylen Blends Der präsentierte Modellierungsansatz für LDPE und HDPE wird um einen Schritt erweitert. Dabei handelt es sich um ein *virtual blending tool*, welches auf Basis der polymeren Mikrostrukturen aus dem stochastischen Modell ein Polymerblend erstellt. Die neu erstellte Topologie wird auf dessen mikrostrukturelle Eigenschaften ausgewertet und dient als Input für weitere rheologische Simulationen. Zur Beurteilung des Ansatzes werden neun Polymerblends mit unterschiedlichen Anteilen an LDPE und HDPE verschiedener Strukturen hergestellt. Die verwendeten Homopolymere sind in den vorherigen Teilen beschrieben. Die produzierten Blends werden analysiert und mit den Ergebnissen der Modellierung verglichen. Trotz der Modellannahmen und der Vielzahl an experimentellen Schritten ist es möglich, die Polymerblends und deren Trends in strukturellen und teilweise rheologischen Eigenschaften erfolgreich wiederzugeben.

Zusammenfassend wird die Modellierungsstrategie von LDPE erfolgreich für verschiedene Fragestellungen an unterschiedlichen Prozessen bezüglich Reaktortyp und -größe angewandt. Die Modellierungsstrategie ist auf mHDPE ausgeweitet. Mit den erhaltenen Ergebnissen, die von experimentellen Daten unterstützt sind, wird die Bedeutung der Modellierung für die Prozessoptimierung, -verständnis und Probedesign verdeutlicht. Die Erweiterung der Modellierungsstrategie zur Beschreibung von Polymerblends wird erfolgreich demonstriert.

Contents

1	Introduction	1
I	Low-Density Polyethylene	5
2	Process of High-Pressure Ethylene Polymerization	9
3	Modeling the Free-Radical Polymerization of Ethylene	13
3.1	Thermophysical Properties	13
3.2	Kinetics of Free-Radical Polymerization	17
3.2.1	Homopolymerization	17
3.2.2	Copolymerization	27
3.3	Modeling the Polymerization Process and Polymer Properties	33
3.3.1	Deterministic Model	34
3.3.2	Stochastic Model	41
3.3.3	Rheology Model	45
4	Modeling Industrial Tubular Reactors	47
4.1	Influence of Changes in Tubular Reactor Design	47
4.2	Influence of Low-Molecular Species on Process Control of Industrial Tubular Reactors	55
5	Design of Low-Density Polyethylene Samples	65
5.1	Experiment Strategy by Deterministic Modeling	66
5.2	Experiments	69
5.3	Characterization of Low-Density Polyethylene	71
5.3.1	Gel Permeation Chromatography	71
5.3.2	¹³ C-Nuclear Magnetic Resonance	76
5.3.3	Polymer Melt Rheology	78
5.4	Results	82
5.4.1	Analytics	82
5.4.2	Modeling LDPE Samples	87

II	High-Density Polyethylene	91
6	Modeling the Metallocene-Catalyzed Ethylene Polymerization	95
6.1	Thermophysical Data	95
6.2	Kinetics of the Metallocene-Catalyzed Ethylene Polymerization	99
6.3	Modeling Approach for Polymerization Process and Polymer Properties	104
6.3.1	Deterministic Model	105
6.3.2	Stochastic Model	105
7	Modeling a Solution Polymerization Mini-Plant	107
7.1	Modeling High-Density Polyethylene Samples	107
7.2	Calorimetric Model	110
III	Polyethylene Blends	119
8	Production of Polyethylene Blends	123
8.1	Extrusion	123
8.2	Dissolving Polyethylene using a High-Pressure View-Cell	125
8.3	Characterization Methods	127
8.4	Comparison of Blending Methods	128
9	Modeling Approach for Polyethylene Blends	131
10	Evaluation of Polyethylene Blends and the Modeling Approach	135
10.1	LDPE/LDPE Blends	135
10.2	HDPE/HDPE Blends	144
10.3	LDPE/HDPE Blends	148
IV	Conclusion	155
	Appendix	I
	List of Abbreviations	VII
	Bibliography	XIII