

Kristina Maria Pflug

Linking Reaction Conditions with Polymer Properties for the LDPE Process

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

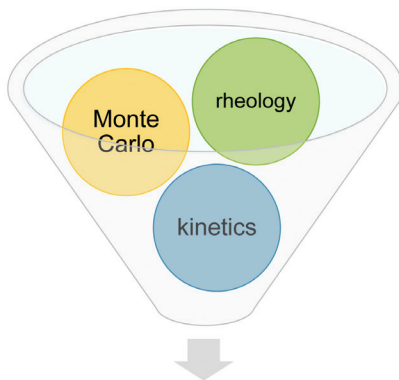
Band 12



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

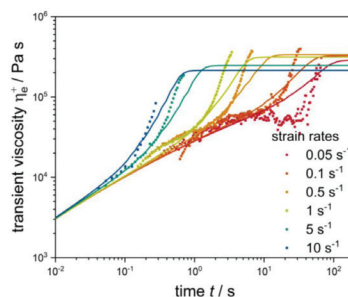


process



multi-scale modelling

product



Linking Reaction Conditions with Polymer Properties for the LDPE Process

- Verknüpfung von Reaktionsbedingungen mit Produkteigenschaften für den LDPE Prozess -

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation

**von Kristina Maria Gudrun Kunigunde Pflug geb. Zentel
aus Düsseldorf**

Erstgutachter:	Prof. Dr. Markus Busch
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Matthias Rehahn
Drittgutachter:	Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz
Tag der Einreichung:	22. Juni 2018
Tag der mündlichen Prüfung:	27. August 2018

Darmstadt 2018

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 12

Kristina Maria Pflug

**Linking Reaction Conditions with
Polymer Properties for the LDPE Process**

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., 2018

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 978-3-8440-6363-9

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

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Multiskalenmodellierung der Ethylenpolymerisation zu Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, *engl.* Low Density Polyethylene). Der Prozess findet mit einer weltweiten Kapazität von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr im Industriemaßstab entweder in Rührkesseln oder Rohrreaktoren statt. Dabei wird überkritisches Ethylen über eine frei radikalische Polymerisation in Substanz bei Drücken bis zu 3500 bar und Temperaturen bis 300°C zu LDPE umgesetzt. Die Anwendungsgebiete des Produkts reichen von Verpackungsmaterialien und Rohren bis hin zu Spezialbereichen wie Medizinprodukten. Charakteristisch für LDPE ist, bedingt durch die frei radikalischen Polymerisationsbedingungen, das simultane Vorhandensein von Kurz- und Langkettenverzweigungen (SCB, *engl.* short-chain branching and LCB, *engl.* long-chain branching), sowie einer breiten Molekulargewichtsverteilung. Die polymere Mikrostruktur hängt dabei entscheidend von den gewählten Prozessbedingungen ab und entscheidet über die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften des LDPEs. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass die Produkteigenschaften zu einem gewissen Grad direkt durch geschickte Prozesssteuerung eingestellt werden können. Hierzu muss jedoch der Einfluss aller Prozessparameter auf die polymere Mikrostruktur sowie die Produkteigenschaften genau bekannt sein. Um dies abzubilden und kostenintensive Experimente zu vermeiden oder zu minimieren, ist der Einsatz von simulationsgestützter Prozessoptimierung bzw. simulationsgestütztem Produktdesign ein attraktiver Ansatz.

Modellierungsstrategie

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein dreistufiger Modellierungsansatz vorgestellt, der eine direkte Verknüpfung der Prozessbedingungen mit der polymeren Mikrostruktur, sowie den rheologischen Fließeigenschaften des resultierenden Polymers ermöglicht.

Den ersten Schritt stellt die kinetische Modellierung der LDPE Polymerisation dar. Dabei wird das kinetische Netzwerk, die Reaktorkonfiguration, sowie die Wärmebilanz berücksichtigt und die Lösung erfolgt numerisch mithilfe der Software *Predici*. Die kinetische Modellierung ergibt die Molekulargewichtsverteilung sowie gemittelte Produkteigenschaften, z.B. gemittelte Verzweigungsdichten (SCB/1000C und LCB/1000C). Zur Validierung dient hier vor allem die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie.

Der zweite Schritt besteht aus einer Monte Carlo Simulation, welche in diesem Fall ein hybridstochastischer Ansatz zur Bestimmung der polymeren Mikrostruktur ist. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten der individuellen Reaktionen können direkt aus der kinetischen Modellierung entnommen werden. In einem Einzelmolekülansatz werden Makromoleküle mit individueller Verzweigungsstruktur nacheinander erzeugt, wobei Ensemblegrößen von mehreren Millionen Molekülen zu statistisch aussagekräftigen Ergebnissen führen. Auf diese Weise werden die Topologien einzelner Polymere erhalten und kettenlängenabhängige Eigenschaften, wie z.B. kettenlängenabhängige Verzweigungsdichten, können bestimmt werden. Der Einsatz eines dreidimensionalen Random Walkers ermöglicht zudem die Bestimmung der räumlichen Ausdehnung der Makromoleküle, welche direkt mit den Resultaten auf Ba-

sis von Lichtstreuendaten verglichen werden können.

Im letzten Schritt wird das Monte Carlo-Ensemble an Polymerstrukturen geeignet verkleinert und dient als Input für die Modellierung der polymeren Fließeigenschaften. Mit Hilfe des Branch-on-Branch Algorithmus (BoB) kann die lineare, viskoelastische Antwort der Probe bei Scherung, sowie die nicht-lineare Antwort bei Dehnung nur auf Basis der Verzweigungsstruktur vorhergesagt und schlussendlich gegen experimentelle Messdaten validiert werden.

Validierung, Sensitivität und Stress Test

Der vorgestellte Modellierungsansatz wurde implementiert und zunächst anhand von unabhängigen Proben aus einem Miniplant-Autoklavenreaktor validiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die konsistente Beschreibung von Prozessbedingungen, Mikrostruktur und Rheologie der Proben erfolgreich war. Dementsprechend wurde die Modellierungsstrategie genutzt, um eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen, bei der systematisch der Umsatz und der Molmassenreglerstrom (CTA, *engl.* chain transfer agent) variiert wurden. Dabei wurde u.a. beobachtet, dass sowohl der Kontraktionsfaktor als auch die lineare Scherrheologie nur wenig sensitiv auf Änderungen der Verzweigungsstruktur reagieren, während für die nicht-lineare Dehnrheologie deutliche Unterschiede vorhersagt wurden.

Die im Rahmen der Sensitivitätsstudie simulierten Einstellungen wurden anschließend im Miniplant-Autoklavenreaktor durchgeführt, um auf diese Weise die Modellierungsstrategie erneut zu validieren, ihre Vorhersagekraft zu überprüfen, sowie einem Stress Test zu unterziehen. Die Übereinstimmung von vorhergesagten und tatsächlich gemessenen Produkteigenschaften war außerordentlich, vor allem unter der Berücksichtigung, dass bei der Modellierung mit einem einheitlichen Datensatz gearbeitet wurde.

Übertragung auf den industriellen Maßstab

Im nächsten Schritt wurde der Ansatz auf einen industriellen Rohrreaktor mit Sauerstoffinitiiierung übertragen. Diese Übertragung war erfolgreich und der dreistufige Modellierungsansatz konnte auch für diesen Fall die polymere Mikrostruktur, sowie die Fließeigenschaften des Polymers in Abhängigkeit der Prozessbedingungen vorhersagen.

Auch für den Fall des industriellen Rohrreaktors konnte eine Sensitivitätsstudie das Potential der vorgestellten Modellierungsstrategie verdeutlichen. Ein direkter Vergleich eines Miniplant-Autoklavenprodukts mit einem industriellen Rohrreaktorprodukt zeigte sowohl in Simulation als auch in der Analytik den deutlichen Einfluss des Reaktortyps - und damit der Verweilzeitverteilung - auf Mikrostruktur und Polymerphysik.

Fraktionierung ausgewählter Proben

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Proben hinsichtlich ihrer Kristallisierbarkeit (TREF, *engl.* temperature rising elution fractionation) sowie hinsichtlich ihrer Molmasse (SGF, *engl.* solvent gradient fractionation) präparativ fraktioniert. Eine detaillierte Analytik der erhaltenen Fraktionen konnte die unterschiedlichen Mechanismen der Fraktionierungsmethoden bestätigen und einen tieferen Einblick in die Mikrostruktur der Materialien geben.

Weiterhin wurde eine analoge Fraktionierung des Monte Carlo Ensembles - basierend auf den Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen - durchgeführt. Die Fraktionen wurden dann zudem sowohl experimentell als auch simulationsgestützt rheologisch untersucht. Während die TREF Fraktionen ähnliche

Fließverhalten zeigten, wurden bei den SGF Fraktionen erhebliche Unterschiede beobachtet. Dies kann durch eine zunehmende Anzahl von LCBs mit steigender Kettenlänge erklärt werden und hebt die Bedeutung der hochmolekularen Anteile einer Polymerprobe bei der Bestimmung ihrer Fließeigenschaften hervor. Die experimentellen Beobachtungen wurden erstaunlich gut von der Simulation wiedergegeben, was die Plausibilität des hier verwendeten Ansatzes unterstützt.

Insgesamt konnte folglich ein dreistufiger Multiskalen-Modellierungsansatz eingeführt, validiert und auf den Industriemaßstab übertragen werden. Dieser ermöglichte eine direkte Vorhersage des Einflusses von Prozessbedingungen auf die Produkteigenschaften von LDPE. Somit hat er auch für Weiterentwicklungen und zukünftige Prozessoptimierungen ein deutliches Potential.



Acknowledgements

At this point I would like to thank everyone, who contributed to the success of my doctoral thesis.

In the first place, my deepest thanks go to Prof. Dr. Markus Busch for the opportunity to work on this fascinating topic in my doctoral studies under his direction. Furthermore, I want to thank him for his continued scientific support, his inexhaustible variety of new and constructive suggestions in the course of work and for the countless exciting insights into science, research and industry, which he gave us.

My sincere thanks to Prof. Dr. Matthias Rehahn for the acceptance to be my co-examiner.

Special thanks to LyondellBasell Polyolefine GmbH for the opportunity and allowance to work on a doctoral thesis with industrial background. Thank you very much for the trust placed in me. In this regard I would like to especially thank Dr. Iakovos Vittorias, Dr. Thomas Herrmann and Dr. Katharina Elsas. They contributed to the success of my thesis through numerous discussions, suggestions and ideas as well the opportunity to perform rheology measurements.

Furthermore, I would like to express my thanks to Prof. Dr. Harald Pasch for the unique chance to work in his laboratories at Stellenbosch University in Stellenbosch, South Africa during a three-months research stay. There I gained a deeper insight into polymer analytics as well as into fractionation techniques. Thanks to his whole research group for the nice reception in the group, above all to Paul Eselem Bungu for his time and company inside and outside the laboratory.

To Prof. Daniel Read and Dr. Chinmay Das from the University of Leeds thanks for valuable insights into the rheology of branched polymers and into the Bob Algorithm.

Of course, my deep thanks go to the complete research group of Prof. Dr. Markus Busch. These valuable people heartily welcomed me at the beginning of my studies for the Master's degree. Ever since they provided an excellent working atmosphere, numerous scientific discussions and joint activities. Sebastian Fries and Paul Peikert were important discussion partners in the field of modelling, whereas Maria Stimeier, Sebastian Wilhelm and Christoph Mohl provided valuable support in the conduction of the high-pressure experiments.

Furthermore, I want to thank the motivated Bachelor and Master students - especially Jonas Degenkolb - whom I was allowed to supervise in the course of my doctoral thesis. They all contributed to this thesis directly or indirectly.

Warm thanks to Dorothea Mahr for the carrying out of the SEC measurements and to Volker Schmidts and Christopher Roß for their help with the HT-NMR measurements and evaluations.

Many thanks to my friends who have accompanied me - partly since our school days or since becoming students - for countless unforgettable days and hours. These have been the valuable counterpoints to work and study. Especially Sofia Gruca, Celine Meier, Sonja, Falko and Anton Kopp, Florian Neuberger, Jonas Nowottny, Marvin Berhardt, Jens Nowag and Erik Smailus have been at my side. With them I can look back upon many beautiful memories.

After all my very special thanks go to my parents Sieglinde and Rudolf Zentel. They believed in me at all times and have always supported me in this exciting phase of my life with infinite patience and loving care.

I also wholeheartedly thank my husband Karsten Pflug for his valuable support, his constant encouragement and the affection that he has shown me throughout my studies and doctorate.

Contents

1	Introduction	1
2	State of the Art: High-Pressure Ethylene Polymerization	3
2.1	The LDPE Process	3
2.2	Kinetics of the LDPE Process	5
2.2.1	Initiation	5
2.2.2	Propagation	7
2.2.3	Termination	7
2.2.4	Transfer to Low-Molecular Weight Species	8
2.2.5	Transfer to High-Molecular Weight Species	8
2.2.6	β -Scission	9
2.2.7	Propagation of Terminal Double Bonds	11
2.2.8	Copolymerization with Propylene	12
2.2.9	Kinetic Coefficients	14
2.3	Thermophysical Properties	15
2.3.1	Density	16
2.3.2	Heat Capacity	16
2.3.3	Viscosity	17
2.3.4	Heat Conductivity	18
2.4	Theoretical Background on Polymer Analytics and Characterization	18
2.4.1	Triple Detector Size Exclusion Chromatography (SEC)	19
2.4.2	^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	26
2.4.3	Preparative Fractionation	28
2.4.4	Crystallisation Analysis Fractionation (CRYSTAF)	30
2.4.5	Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA)	32
2.5	Polymer Physics and Flow Properties	34
2.5.1	Polymer Rheology	36
2.5.2	Polyethylene Melt Rheology	40
3	Modelling the High-Pressure Ethylene Polymerization	45
3.1	Deterministic Modelling	45
3.2	Hybrid Stochastic Monte Carlo Modelling	50
3.2.1	Evaluation of the Polymeric Microstructure	64
3.3	Rheology Modelling	66
3.3.1	Linear and Non-Linear Rheology of Branched Polymers	67
3.3.2	Computational Schemes for Flow Behaviour	69
3.3.3	Creating an Interface with BoB	70

4	Experimental Part	73
4.1	LDPE Synthesis in the High-Pressure Miniplant-Scale Autoclave	73
4.2	Analytical Methods	74
4.2.1	Size Exclusion Chromatographie (SEC)	74
4.2.2	¹³ C-Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	74
4.2.3	Crystallisation Analysis Fractionation (CRYSTAF)	75
4.2.4	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	75
4.2.5	Successive Self-Nucleation and Annealing (SSA)	75
4.3	Polymer Fractionation	76
4.3.1	Preparative Temperature Rising Elution Fractionation (pTREF)	76
4.3.2	Preparative Solvent Gradient Fractionation (pSGF)	76
4.4	Rheological Characterization	77
5	Results and Discussion	79
5.1	Model Set-Up and Validation	79
5.1.1	Analytics	79
5.1.2	Kinetic Validation	85
5.1.3	Stochastic Validation	85
5.1.4	Rheology Validation	89
5.2	Sensitivity Analysis and Experimental Design	92
5.2.1	Polymeric Microstructure	93
5.2.2	Polymer Flow Properties	96
5.2.3	Considerations for Experimental Design	97
5.3	Influence of Chain Length and Conversion on Polymer Properties	99
5.3.1	High-Pressure Miniplant Experiments	99
5.3.2	Polymer Analytics and Comparison with Modelling Results	100
5.3.3	Reevaluation of Models	110
5.4	Transfer to Industrial-Scale Tubular-Reactors	114
5.4.1	Modelling of an Oxygen-Initiated Copolymerization with Propylene	114
5.4.2	Modelling and Sensitivity Analysis of a Peroxide-Initiated Homopolymerization	116
5.4.3	Comparison of Investigated Reactor Types	120
5.5	Enhancing the Understanding of Polymeric Microstructure and Flow Properties	123
5.5.1	Preparative Polymer Fractionation and Analytics of Model Polymers	123
5.5.2	Coupling Preparative Fractionation with Rheology Investigations and Mimicking Polymer Fractionation with Modelling	132
6	Conclusion	139
6.1	Outlook	140