

---

Thomas Becker

# Investigation of the Co-Polymerisation of Ethene and 1,7-Octadiene under High-Pressure Conditions

---

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

Band 14



Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 14

**Thomas Becker**

**Investigation of the Co-Polymerisation of Ethene  
and 1,7-Octadiene under High-Pressure Conditions**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag  
Düren 2019

**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., 2019

Copyright Shaker Verlag 2019

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 978-3-8440-6782-8

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](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

---

## Zusammenfassung

---

In der vorliegenden Arbeit werden drei Themenschwerpunkte gesetzt. Zunächst wird der Aufbau, die Inbetriebnahme sowie die Optimierung eines Mini-Plant Konzeptes für die Hochdruck-Polymerisation von Ethen und weiteren Co-Monomeren beschrieben. Im Zuge dessen wird näher auf die Prozesskontrolle des Mini-Plants sowie die Implementierung eines elektro-pneumatischen Regelventiles und eines Zyklonabscheiders eingegangen. Im zweiten Abschnitt wird die Hochdruck-Co-Polymerisation von Ethen und 1,7-Oktadien im Experiment beschrieben. Hierbei wird zum einen ein Autoinitiierungs-Phänomen untersucht bei dem es bei Drücken von 2000 bar und mehr als 200 °C zum Start einer radikalischen Polymerisation und daraus resultierend zu Umsätzen im zweistelligen Bereich kommen kann. Als zusätzlicher experimenteller Themenbereich wird der Einfluss von Vinyl-Gruppen auf die Transferaktivität von alkyllischen Komponenten untersucht. Hierzu wird die Transferkonstante des Co-Monomers 1,7-Oktadien in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht und mit der Transferkonstanten des alkyllischen Analogons n-Oktan verglichen. Als dritten Themenbereich wird, aufbauend auf den experimentellen Erkenntnissen, ein einfaches kinetisches Modell in der deterministischen Simulationssoftware Predici® entwickelt. Dieses wird unter anderem zur Bewertung der experimentellen Ergebnisse der Transferkonstanten-Bestimmung verwendet.

### Mini-Plant

Die Erweiterung des bestehenden Konzeptes für ein Hochdruck-Miniplant um das kommerzielle Steuerventil erhöht die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Hochdruck-Experimente signifikant. Dennoch bieten sich diverse Möglichkeiten, das System weiter zu verbessern.

Das verwendete Konzept für den Zyklonabscheider erhöht die Prozesssicherheit für den Anlagenführer und erhöht zudem die Standzeit verschiedener Komponenten der Gesamtanlage. Dies wird dadurch erreicht, dass die Menge an Polymerpartikeln in die Raumluft drastisch reduziert werden konnte.

### Untersuchung des Hochdruck Co-Polymerisationssystems aus Ethen und 1,7-Oktadien

Die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der schwachen Konzentrationsabhängigkeit und des beobachteten Einflusses von Nickel auf das Radikalbildungsphänomen legen nahe, dass es sich bei Bi-cyclo[4.2.0]-oktan um den wahrscheinlichsten Verursacher des Phänomens handelt. Bereits geringe Konzentrationen dieses gespannten bicyklischen Moleküls könnten bei entsprechender thermischer Belastung ausreichen, um die benötigte Anzahl an Radikalen für die beobachteten Umsatzmengen zu erzeugen.

---

---

Neben der Bestimmung des ersten spezifischen kinetischen Parameters für das untersuchte Co-Polymerisationssystem liefern die erzielten Ergebnisse auch ein detaillierteres Verständnis für die Unterschiede der beiden verwendeten Methoden zur Bestimmung der Koeffizienten (Mayo- und CLD-Methode). Durch das hinzukommen von Vinyl-Funktionen, der daraus resultierenden Möglichkeit von Nebenreaktionen sowie dem Einbau der Komponenten in Wachstumsschritten wird deutlich, dass die Methoden nicht mehr identische Resultate liefern. Es zeigt sich das die CLD-Methode in diesem Fall robuster ist, jedoch der analysierte Bereich der Verteilung in diesem Fall kritisch bewertet werden muss. Eine modellgestützte Auswertung, wie in dieser Arbeit verwendet, kann hierbei helfen.

### **Deterministisches Modell**

Für die Anwendung als Prozess-Optimierungs-Werkzeug gilt im Allgemeinen das die Güte eines Modells mit der Anzahl und der Qualität, der im eigentlichen System getesteten und verifizierten Stoff- und Reaktionsparameter stark zunimmt. Jedoch zeigen die erhaltenen Ergebnisse mit dem stark von Annahmen und Modell-Parametern geprägten Modell, dass ein gut geplantes und strukturiertes Modell dieser Art ein nützliches Tool zur Verifizierung und Interpretation von experimentellen Datensätzen sein kann. Das erstellte Basismodell zeigt bereits ohne explizit für das Co-Polymerisationssystem bestimmte Parameter sehr gute Ergebnisse im Vergleich zum Experiment. Die Kombination von Modell und Experiment eröffnet zusätzliche Möglichkeiten, anderweitig nicht isolierbare, kinetische Parameter und Reaktionen gezielt zu untersuchen. Mit jeder Rückimplementierung eines validierten experimentellen Parameters wird dabei die Qualität des Modells erhöht und der Zugriff auf weitere Parameter erleichtert.

---