

Elisabeth Nowotny

Kinetic modeling of the high-pressure free-radical copolymerization of ethene and vinyl acetate

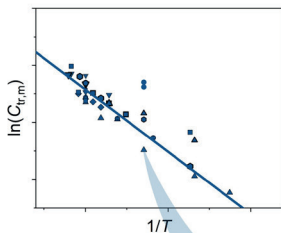
Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik
Herausgeber: Prof. Dr. Markus Busch

Band 26

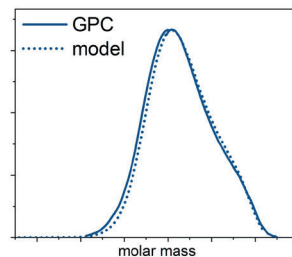
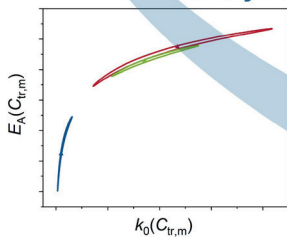


TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

kinetic data



confidence analysis



model validation



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Kinetic modeling of the high-pressure free-radical copolymerization of ethene and vinyl acetate

Kinetische Modellierung der frei radikalischen Hochdruck Copolymerisation
von Ethen und Vinylacetat

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

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

Dissertation
von Elisabeth Nowotny geb. Schulz

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2024

Kinetic modeling of the high-pressure free-radical copolymerization of ethene and vinyl acetate
Kinetische Modellierung der frei radikalischen Hochdruck Copolymerisation von Ethen und Vinylacetat

Vorgelegte Dissertation von Elisabeth Nowottny geb. Schulz

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Tag der Einreichung: 25. Januar 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 2024

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 26

Elisabeth Nowotny

**Kinetic modeling of the high-pressure free-radical
copolymerization of ethene and vinyl acetate**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2024

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., 2024

Copyright Shaker Verlag 2024

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 978-3-8440-9541-8

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 • e-mail: info@shaker.de

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst gebührt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Busch, der mir die Möglichkeit gegeben hat, auf einem industriell relevanten Thema meine Promotionsarbeit anzufertigen. Für die Betreuung, stetige Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit an internationalen Tagungen und Schulungen teilzunehmen möchte ich mich herzlich bedanken.

I also want to thank my industrial partners for their trust and their constructive feedback. The company concerned with autoclave A, I want to thank for the possibility work on a variety of topics ranging from modeling to diverse experimental matters. The company possessing autoclave B, I want to especially thank for the possibility to measure NMR of the produced mini-plant samples. This greatly helped in validation of the copolymer long-chain branching on both mini-plant and industrial level.

Besonderer Dank gilt Dorothea Mahr und Hans-Michael Orfgen für die Unterstützung in polymeranalytischen Fragen und das Durchführen der chromatographischen Messungen. Ursula Post danke ich für die administrative Unterstützung.

Sascha Hintenlang danke ich für die gemeinsame Durchführung der Hochdruck-Experimente.

Der gesamten Arbeitsgruppe möchte ich für die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre danken. Obwohl die zweite Hälfte dieser Arbeit unter Corona Bedingungen durchgeführt wurde hat das Miteinander nicht gelitten und das weiß ich sehr zu schätzen.

Ich danke meinen Eltern, meinen Schwestern und meiner Großmutter für den bedingungslosen Rückhalt während des Studiums und während dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Mann, der meine blindwütige Energie jeden Tag in geregelte Bahnen lenkt und mir die vielen langen Arbeitstage ohne Murren verziehen hat.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung der frei-radikalischen Hochdruck Copolymerisation von Ethen und Vinylacetat.

Zum Startpunkt dieser Arbeit war das bisher verwendete Standardmodell der EVA Modellierung nicht in der Lage, experimentelle Molekulargewichtsverteilungen im hochmolekularen Bereich abzubilden. Grund hierfür war, dass das vorhandene Modell ursprünglich für die Produktion kurzkettiger EVA-Wachse unter Zusatz von viel Kettentransferreagenz erstellt und validiert worden war.[1] Da unter diesen Bedingungen nur sehr wenige Langkettenverzweigungen ausgebildet werden, kamen diese analytisch (in Form von hochmolekularem Material) kaum zum Tragen. Dementsprechend war zum Zeitpunkt der Erstellung des Ursprungsmodell, aufgrund der Unempfindlichkeit des Systems, keine Möglichkeit gegeben, die modellierte Ausbildung von Langkettenverzweigung genauer zu untersuchen und zu validieren.

Anknüpfend daran ist das Ziel dieser Arbeit die Erstellung eines Modells, das in der Lage ist, den hochmolekularen Bereich von EVA Molekulargewichtsverteilungen und die Langkettenverzweigungen abzubilden. Hierbei soll die Validität für einen weiten Temperaturbereich, verschiedene Umsätze, bis zu hohen Vinylacetat-Gehalten im Polymer und in unterschiedlichen Reaktortypen (mini-plant und industriell) gegeben sein.

Diese Aufgabenstellung wurde auf unterschiedlichen Ebenen angegangen, um die Erstellung eines soliden Modells sicherzustellen:

Kinetische Koeffizienten Auf theoretischer Seite wurde ein neuer Satz kinetischer Koeffizienten auf Grundlage von publizierten Daten abgeleitet und ein neues Modell aufgebaut. Im Zuge der Bewertung der abgeleiteten kinetischen Parameter wurde das Konfidenzellipsen Konzept von van Herk[2] angewendet und ein vereinfachter Ansatz ohne Notwendigkeit der Programmierung auf Basis der Kovarianz eingeführt. Als neues Konzept wurden die kinetischen Daten von Modellsubstanzen verwendet, um die kinetischen Koeffizienten der Kreuz-Reaktionen im Rahmen der Copolymerisation festzulegen und so Parameter-Fitting auf ein Minimum zu reduzieren.

Copolymeranalytik Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochtemperaturrefraktometer weiterentwickelt und verwendet um Brechungsindexinkremente in Abhängigkeit der Comonomerzusammensetzung zu bestimmen. Ziel war hierbei, den hochmolekularen Teil der Molekulargewichtsverteilungen so präzise wie möglich zu bestimmen, um das Modell auf Basis genauer Daten zu validieren.

Copolymersynthese Weiterhin wurden ein definierter Satz von Copolymerproben im Mini-plant unter Variation der Temperatur, des Umsatzes und des Vinylacetatgehaltes hergestellt und charakterisiert. Ziel war hierbei die Erstellung eines breit gefächerten Satzes an Copolymerproben, um das Modell umfassend zu validieren und Grenzen auszuloten.

Industrielle Daten Um die Gültigkeit und Übertragbarkeit der kinetischen Parameter für anspruchsvolle Reaktorgeometrien zu untersuchen, wurde die Wiedergabe der Molekulargewichtsverteilungen industrieller Proben überprüft.

Durch Kombination der unterschiedlichen Aspekte (wohldefinierte Kinetik, Analytik und Copolymerproben) wurde ein neues EVA Modell erstellt, dass experimentelle Molekulargewichtsverteilungen unabhängig von der Reaktorgeometrie mit guter Übereinstimmung wiedergibt. Hierbei ist das kinetische Modell für einen weiten Bereich von Temperaturen, Vinylacetatgehalten und Umsätzen gültig.

Contents

1	Introduction	1
2	Process of low-density poly(co-)ethylene production	2
3	Modeling of LDPE (Co-)Polymerization	4
3.1	Current State of EVA Modeling	4
3.2	Deterministic Modeling with Predici	6
3.3	LDPE Polymerization Kinetics	7
3.4	PVA Polymerization Kinetics: Literature Review	10
3.4.1	Building Reliant Kinetic Data-Sets	11
3.4.2	Propagation	24
3.4.3	Termination	30
3.4.4	Transfer to Monomer	39
3.4.5	Transfer to Polymer	46
3.4.6	Intramolecular Transfer: Backbiting	62
3.4.7	Beta-Scission	63
3.4.8	Terminal Double Bond Propagation	64
3.4.9	Chain-Length, Viscosity and Conversion Dependence	66
3.5	Kinetics of EVA Copolymerization	68
3.5.1	Kinetics of Cross-Reactions	70
3.6	Thermo-Physical Properties	75
3.6.1	Viscosity	75
3.6.2	Density	77
3.6.3	Heat Capacity	78
3.6.4	Reaction Enthalpy	79
4	Polymer Characterization	80
4.1	Molar Mass Distributions via Size Exclusion Chromatography	80
4.1.1	Detectors	80
4.1.2	Refractive Index Increment	85
4.1.3	Static Light Scattering Analysis of Copolymers	93

4.2	Microstructure	94
4.2.1	Copolymer Composition and Distribution	94
4.2.2	Branching	96
5	Experimental Part	100
5.1	(Co-)Polymer Synthesis	100
5.2	Analytical Methods for Characterization	104
5.2.1	Size Exclusion Chromatography	104
5.2.2	Nuclear Magnetic Resonance	105
5.3	Refractive Index Increment Measurement	106
5.3.1	High-Temperature Refractometer	106
5.3.2	Calibration	107
5.3.3	Sample and Device Preparation	109
5.3.4	Measurement Procedure	109
6	Results and Discussion	112
6.1	Refractive Index Increments of (Co-)Polymers	112
6.1.1	Error Discussion	112
6.1.2	Increments of EVA Copolymers	114
6.1.3	Influence on Molar Mass Distribution by Static Light Scattering	115
6.1.4	Excursion: Additional Refractive Increment Investigations	118
6.2	Validation of Vinyl Acetate Homopolymerization Model with Literature Data	122
6.3	Validation of Copolymerization Model with Mini-Plant Experiments	125
6.3.1	Error Discussion	125
6.3.2	Low-Conversion Experiments	128
6.3.3	High-Conversion Experiments	139
6.4	Validation of Copolymerization Model with Industrial Grades	147
6.4.1	Industrial Autoclave A	147
6.4.2	Industrial Autoclave B	148
6.4.3	Judgement of Model Quality	149
7	Conclusion & Outlook	151
	Appendix	III
	List of Abbreviations	III
	Bibliography	XXVIII