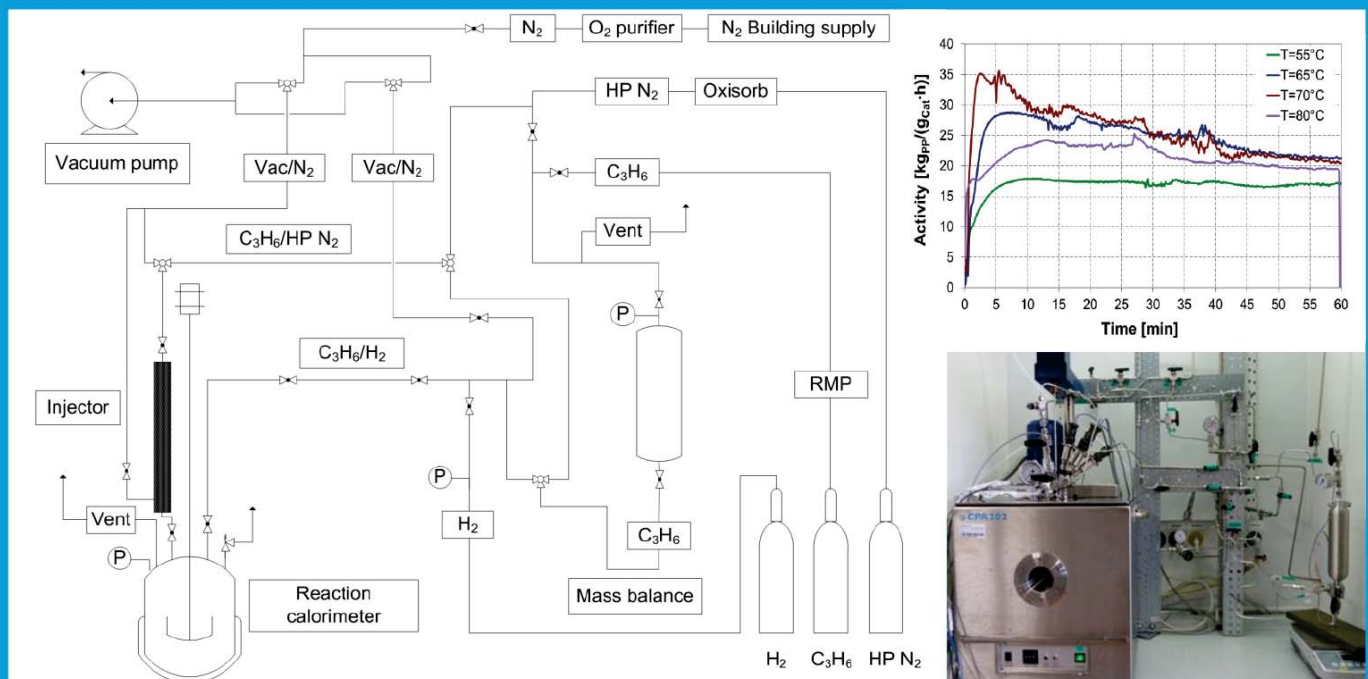


Kinetic investigation of different supported catalysts for the polymerization of propylene under industrially relevant conditions





Kinetic investigation of different supported catalysts for the polymerization of propylene
under industrially relevant conditions





Kinetic investigation of different supported catalysts for the polymerization of propylene under industrially relevant conditions

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Joana Kettner

geb. am 12.09.1985 in Bautzen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Bartke

Gutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14.12.2018



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

Zugl.: Halle-Wittenberg, Univ., Diss., 2018

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7003-8

eISBN 978-3-7369-6003-9



Abstract

Scope of the work is the kinetic investigation of two fourth generation Ziegler-Natta catalysts as well as a supported metallocene catalyst for the polymerization of propylene under industrially relevant conditions and the development of simplified phenomenological kinetic models describing the polymerizations. Therein, the influence of different reaction conditions (temperature, pressure, hydrogen concentration) and, in particular, the effect of prepolymerization on catalyst kinetics as well as on polymer characteristics are studied.

The Ziegler-Natta catalysts were investigated under gas-phase conditions in a 5 l horizontal stirred tank reactor operating in semi-batch mode. Both catalysts showed a similar kinetic behavior as well as hydrogen response at the different reaction conditions. Applying a prepolymerization led to an increase in activity at higher reaction temperatures as well as an improved polymer morphology. The impact of prepolymerization is catalyst specific and depends on the catalyst activity reached at main polymerization temperature.

The supported metallocene catalyst was studied under bulk conditions in liquid propylene using a special 250 ml reaction calorimeter. A focus was set on procedure development (in-situ and external prepolymerization) with the target of defined prepolymerization conditions and early access to the kinetic profile. Final kinetic measurements were carried out using the developed external prepolymerization procedure.

Based on the experimental studies, simplified phenomenological kinetic models are developed for each catalyst type enabling the quantitative description of the polymerization reactions at the different reaction conditions including the effect of prepolymerization.

Main hypothesis for the mathematical description of the prepolymerization effect is that particle overheating at the beginning of the polymerization is the major reason for lower activities obtained when no prepolymerization is applied. For particle modeling, a quasi-homogeneous particle model is assumed considering particle growth and particle heat-transfer. As similar kinetic behaviors were observed for both Ziegler-Natta catalysts, the same kinetic model can be used; differences can only be described by the catalyst specific amount of polymerization active component.

A similar kinetic model approach is used to describe the bulk polymerization with metallocene catalyst. Differences regarding the different polymerization regime, in particular monomer concentration in the polymer particle, hydrogen concentration in liquid phase, are considered.

With the estimated sets of kinetic parameters, average activities and average molecular weights can be calculated as well as activity profiles of the catalysts can be quantitatively described at the different reaction conditions.



Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Kinetik von zwei Ziegler-Natta Katalysatoren der vierten Generation sowie eines geträgerten Metallocen Katalysators für die Polymerisation von Propylen unter industrierelevanten Bedingungen untersucht. Darin wird der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Wasserstoffkonzentration) und im Besonderen der Einfluss der Prepolymerisation auf den kinetischen Verlauf der Katalysatoren betrachtet sowie Polymereigenschaften untersucht. Des Weiteren werden für jeden Katalysatortyp vereinfachte, phänomenologische kinetische Modelle abgeleitet, mit denen die Polymerisationen mit und ohne Prepolymerisation bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ beschrieben werden können.

Die Polymerisationen mit Ziegler-Natta Katalysatoren wurden in der Gasphase in einem 5 l horizontal gelagerten Rührkesselreaktor durchgeführt, der in semi-batch Modus betrieben wurde. Beide Ziegler-Natta Katalysatoren zeigten ähnliche kinetische Verläufe sowie ein ähnliches Wasserstoffansprechverhalten. Bei Polymerisationen mit Prepolymerisation wurden deutlich höhere Katalysatoraktivitäten sowie eine verbesserte Polymermorphologie erzielt. Dabei ist der Einfluss der Prepolymerisation katalysatorspezifisch und abhängig von der Katalysatoraktivität.

Die Polymerisation mit Metallocen Katalysator wurde in flüssigen Propylen in einem speziellen 250 ml Reaktionskalorimeter durchgeführt. Es wurden verschiedene Methoden entwickelt (in-situ und externe Prepolymerisation), um definierte Prepolymerisationsbedingungen sowie eine frühe Messung der Kinetik zu ermöglichen. Die kinetischen Untersuchungen wurden mit der entwickelten externen Prepolymerisationsmethode durchgeführt.

Für die mathematische Beschreibung der Polymerisation wird ein quasi-homogenes Partikelmodell angenommen, bei dem Partikelwachstum sowie Partikelwärmebilanz berücksichtigt werden. Dabei wird angenommen, dass eine Partikelüberhitzung zu Beginn der Reaktion zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität führt, wenn die Polymerisation ohne Prepolymerisation durchgeführt wird. Aufgrund der ähnlichen kinetischen Verläufe kann das gleiche Modell für beide Ziegler-Natta Katalysatoren verwendet werden. Unterschiede zwischen den Katalysatoren werden nur anhand der unterschiedlichen Menge an polymerisationsaktiven Zentren wiedergeben. Für die Modellierung der Flüssigphasenpolymerisation mit Metallocen Katalysator wird ein ähnliches kinetisches Modell hergeleitet, bei dem Unterschiede in der Monomer- sowie Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase berücksichtigt werden.

Mit den ermittelten kinetischen Parametern können gemittelte Katalysatoraktivitäten und Molmassen berechnet sowie die kinetischen Verläufe der Katalysatoren während der Polymerisation bei den verschiedenen Reaktionsbedingungen quantitativ beschrieben werden.



Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Michael Bartke. Ich möchte mich für das interessante, industrieorientierte Thema und für die ausgezeichnete Betreuung während der Zeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg sowie danach bis zur Abgabe meiner Dissertation bedanken. Besonders geschätzt habe ich die Möglichkeit der selbständigen, abwechslungsreichen und spannenden Arbeit im Polymerisationslabor sowie die vielen Gelegenheiten, mein Wissen bei Weiterbildungen und auf Fachkonferenzen zu erweitern.

Ich bedanke mich recht herzlich bei Prof. Dr. Markus Busch für sein Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Ich möchte der Lummus Novolen Technology GmbH für die finanzielle Unterstützung sowie für die sehr angenehme Zusammenarbeit danken. Insbesondere ein herzliches Dankeschön an Dr. Thorsten Sell, Yvonne Denkwitz, Dr. Martin Dietrich sowie Dr. Oliver Ruhl, für die fachliche Beratung und Unterstützung sowie die Durchführung der vielen Polymeranalysen.

Vielen Dank an meine Kollegen der Arbeitsgruppe Polymerreaktionstechnik für die gegenseitige Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt Dr. Thomas Kröner, der mir während der gemeinsamen Doktorandenzeit alles Wichtige zur Polymerisation im Labor beigebracht hat und auch danach mit seinem Rat zur Seite stand.

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Ulrich und Prof. Dr.-Ing. habil. Hahn danke ich für die Möglichkeit in ihren Arbeitsgruppen die Analysen der Polymerproben durchführen zu können. Besonders bedanke ich mich herzlich bei Jenny Bienias für die vielen Dichte- und Porositätenmessungen sowie bei Herrn Lebek für die Erklärung und Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Dr. Lothar Karrer von der BASF SE für die Beratung bei der Anpassung der Monomerreinigung in unserem Labor bedanken.

Ich möchte mich ebenfalls bei meinen jetzigen Arbeitskollegen bei Borealis, insbesondere bei Dr. Vasileios Kanellopoulos, für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der Phase des Zusammenschreibens bedanken.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, meinen Großeltern und meinem Bruder. Ich bedanke mich von ganzem Herzen für euren Rückhalt und für die unentwegte Unterstützung.



Table of content

1 Introduction.....	1
1.1 Polypropylene – markets and applications.....	1
1.2 A brief description of polypropylene microstructure and properties	2
1.3 Processes for the industrial production of polypropylene	4
2 Literature and scientific background	11
2.1 Catalysts for the polymerization of propylene.....	11
2.1.1 Ziegler-Natta catalysts	11
2.1.2 Metallocene catalysts.....	14
2.2 (Kinetic) Modeling of olefin polymerization with coordination catalysts.....	15
2.2.1 Multi-scale modeling approach.....	15
2.2.2 Kinetic schemes.....	16
2.2.3 Meso scale particle modeling.....	20
2.3 Role of hydrogen	22
2.4 Influence of prepolymerization step	24
2.5 Kinetic measurements of (coordination) polymerization reactions under gas-phase and bulk conditions.....	25
2.5.1 Kinetic measurements of gas-phase and slurry polymerizations	25
2.5.2 Kinetic measurements of bulk polymerizations.....	26
3 Aim of the investigations and thesis outline	30
4 Experimental investigation of the gas-phase polymerization of propylene with two different Ziegler-Natta catalysts.....	31
4.1 Experimental setup for the gas-phase polymerizations	31
4.1.1 Raw material supply and monomer purification system.....	31
4.1.2 Lab-scale polymerization reactor	32
4.1.3 Measuring principle and control units	33
4.1.4 Data acquisition system	34
4.2 Catalysts and chemicals – handling and preparation	35
4.3 Polymerization procedures	36
4.3.1 General reactor preparation	36



4.3.2	Polymerization without prepolymerization step.....	36
4.3.3	Polymerization with prepolymerization step	37
4.4	Reaction conditions and experimental plan.....	38
4.5	Analytical methods.....	39
4.5.1	Melt mass flow rate	39
4.5.2	Crystallinity	40
4.5.3	Porosity.....	40
4.5.4	Bulk density	40
4.5.5	Particle size distribution	41
4.5.6	Scanning electron microscopy	41
4.5.7	Sorption measurements.....	41
4.6	Results kinetic measurements of the gas-phase polymerization with two different Ziegler-Natta catalysts	42
4.6.1	Gained experimental data and calculation of activities	42
4.6.2	Test of reproducibility.....	43
4.6.3	Equilibrium monomer concentration in the polymer particle	44
4.6.4	Results catalyst A - Influence of the reaction conditions on catalyst activity	45
4.6.5	Results catalyst B - Comparison of Ziegler-Natta catalysts of different activity	53
4.6.6	Results polymer characterization	58
4.7	Summary experimental investigation of the gas-phase polymerization of propylene with two different Ziegler-Natta catalyst	68
5	Kinetic modeling of the gas-phase polymerization with two different Ziegler-Natta catalysts	71
5.1	Derivation of the kinetic model.....	71
5.1.1	Model assumptions	71
5.1.2	Derivation of the kinetic scheme	72
5.1.3	Influence of catalyst injection conditions – effect of prepolymerization	76
5.1.4	Final kinetic scheme	78
5.1.5	Mass balances of the reaction components	79
5.1.6	Particle growth and particle heat balance.....	81



5.1.7	Determination of average molecular weights using the method of moments	85
5.1.8	Calculation of equilibrium monomer concentration in the polymer particle	87
5.1.9	Model implementation and parameter estimation	88
5.2	Results kinetic modeling of the gas-phase polymerization with Ziegler-Natta catalysts	90
5.2.1	Results parameter estimation	90
5.2.2	Comparison simulated and experimentally derived data – ZN catalyst B	91
5.2.3	Comparison of simulated and experimental data – ZN catalyst A.....	96
5.3	Summary kinetic modeling of the gas-phase polymerization of propylene with Ziegler-Natta catalysts	98
6	Experimental investigation of the bulk polymerization of propylene with a supported metallocene catalyst.....	100
6.1	Scope and outline	100
6.2	Experimental setup for the bulk polymerizations	100
6.2.1	Improved raw material purification	101
6.2.2	Propylene and hydrogen feeding	102
6.2.3	Reaction calorimeter	102
6.2.4	Measuring principle.....	103
6.3	Chemicals.....	104
6.4	Polymerization procedures	105
6.4.1	General reaction preparations.....	105
6.4.2	Polymerization with in-situ prepolymerization.....	106
6.4.3	Polymerization with external prepolymerization.....	106
6.5	Reaction conditions and experimental plan.....	108
6.6	Analytics	109
6.7	Gained experimental data and calculation of activities	109
6.7.1	Heat flow measurements	109
6.7.2	Calculation of activity	110
6.7.3	Validation calorimetric measurements.....	111
6.7.4	Reproducibility	111



6.8	Results kinetic measurements of the bulk polymerization with a supported metallocene catalyst	112
6.8.1	Comparison of both polymerization procedures	112
6.8.2	Influence of the degree of prepolymerization on the catalyst activity	114
6.8.3	Results kinetic measurements	115
6.8.4	Results analytical measurements.....	119
6.9	Summary experimental investigation of the bulk polymerization of propylene with a supported metallocene catalyst.....	123
7	Kinetic modeling of the bulk polymerization with a supported metallocene catalyst	125
7.1	Derivation of the kinetic model for the bulk polymerization	125
7.1.1	Model assumptions	125
7.1.2	Kinetic scheme	125
7.1.3	Derivation of mass balances	126
7.1.4	Determination of the monomer concentration in the polymer particle	128
7.1.5	Determination of hydrogen concentration in liquid phase	131
7.2	Results kinetic modeling of the bulk polymerization with metallocene catalyst	132
7.2.1	Model implementation and parameter estimation	133
7.2.2	Results parameter estimation	134
7.2.3	Comparison of simulated and experimental data	135
7.3	Summary kinetic modeling of the bulk polymerization with a supported metallocene catalyst	138
8	Summary of the work	140
9	Appendix	143
9.1	Gas-phase polymerization of propylene with different Ziegler-Natta catalysts.....	143
9.1.1	Experimental results gas-phase polymerization of propylene with Ziegler-Natta catalysts A and B.....	143
9.1.2	Overview polymer characterization	144
9.1.3	Prepolymerization experiment.....	146
9.2	Bulk polymerization of propylene with a supported metallocene catalyst	147
9.2.1	Results bulk polymerization and polymer characterization	147



9.2.2 Derivation of moment equations for the calculation of average molecular weights for the bulk polymerization with metallocene catalyst.....	148
References.....	149



Nomenclature

Abbreviations	Description	Unit
Avg	Average	
CCD	Chemical composition distribution	
DP	Degree of prepolymerization	
DSC	Differential scanning calorimetry	
E/P-RACO	Ethylene/propylene random copolymer	
FBR	Fluidized bed reactors	
GP	Gas-phase	
HF	Heat flow	W
HP	Homopolymer	
lq	Liquid	
MC	Metallocene	
MFC	Mass flow controller	
MFR	Melt mass flow rate	g/10 min
MW	Molecular weight	
MWD	Molecular weight distribution	
PDI	Polydispersity index	
PE	Polyethylene	
PP	Polypropylene	
PP-HECO	Polypropylene heterophasic copolymer	
Prop or C3	Propylene	
PS	Particle size	
PSD	Particle size distribution	
RMP	Raw material purification	
SEM	Scanning electron microscopy	
Silane	Cyclohexyl-dimethoxy-methylsilane	
TEA	Triethylaluminum	
TIBA	Triisobutylaluminum	
VLE	Vapor-liquid equilibrium	
ZN	Ziegler-Natta	

Greek letters	Description	Unit
α	Heat transition coefficient	W/(m ² ·K)
β	Lattice constant	-
δ	Solubility parameters of the monomer and polymer, resp.	(cal/cm ³) ^{0.5}
η	Dynamic viscosity	Pa·s
ϑ	Temperature	°C
λ	Heat conductivity coefficient	W/(m·K)
ρ	Density	g/l
v_m	Molar volume of the liquid monomer	l/mol
ϕ	Volume fraction of the permeant	-
χ	Flory-Huggins interaction parameter	-



Capital letters	Description	Unit
\bar{A}	Average activity	kg/(g·h)
\dot{Q}	Heat flow	W
A	Activity	kg/(g·h)
A	Area	m ²
C	Catalyst	-
D	Dead polymer chains	-
E _A	Activation energy	J/mol
K	Crystallinity	%
M	Monomer	-
M _n	Number average molecular weight	g/mol
M _w	Weight average molecular weight	g/mol
N	Number of polymer particles	-
Nu	Nusselt number	-
P	Growing polymer chains	-
Pr	Prandtl number	-
R	Universal gas constant	J/(mol·K)
Re	Reynolds number	-
R _M	Overall reaction rate of monomer consumption	mol/(l·s)
R _p	Overall reaction rate of polymerization	mol/(l·s)
S	Species	-
T	Temperature	K
V	Volume	l
V _R	Reaction volume	l
Y	Dormant polymer chains	-
$\Delta_R H$	Reaction enthalpy	J/mol
ΔH_m	Specific melt enthalpy	J/mol

Small letters	Description	Unit
c	Concentration	mol/l
c _M	Monomer concentration	mol/l
c _M [*]	Equilibrium monomer concentration in polymer	mol/l
c _p	Specific heat capacity	J/(g·K)
d	Diameter or distance	m
g	Growing factor	-
k	Heat transfer coefficient	W/(m ² ·K)
k [*]	Henry constant	mol/(atm·l _{amorph})
k ⁰	Pre-exponential factor	l/(mol·s) or 1/s
k _x	Rate constant of reaction x (x=act, p, tr, dorm, des, des,temp)	l/(mol·s) or 1/s
m	Mass	g
\dot{m}	Mass flow	kg/h
n	Moles	mol
p	Pressure or partial pressure	bar
p ⁰	Saturation vapor pressure	bar
r _x	Reaction rate of reaction x (x=act, p, tr, dorm, des, des,temp)	mol/(l·s)
t	Time	h
u	Relative velocity	m/s
w	Weight fraction	wt%
X _{active}	Semi-empirical factor describing active fraction of Ti for polymerization	-



Indices	Description	Indices	Description
*	Active site or equilibrium	i	Particle size fraction
0	Initial conditions at reaction start	J	Jacket
act	Activation	L	Liquid phase
bulk	Bulk phase	M	Monomer
c or crit	Critical	n	Chain length
Cat	Catalyst	P	Polymer particle
des	Deactivation	p	Propagation
des, temp	Thermal deactivation	Pol	Polymer
dev	Deviation	PP	Polypropylene
dorm	Dormant	R	Reactor
GP	Gas-phase	tr	Transfer
HF	Heat flow		

Chemical formula	Description	Chemical formula	Description
C ₃ H ₆	Propene / propylene	N ₂	Nitrogen
CO	Carbon monoxide	O ₂	Oxygen
CO ₂	Carbon dioxide	SiO ₂	Silicon dioxide
H ₂	Hydrogen	Ti	Titanium
H ₂ O	Water	TiCl ₄	Titanium tetrachloride
MgCl ₂	Magnesium dichloride	Zr	Zirconium



1 Introduction

1.1 Polypropylene – markets and applications

Polypropylene (PP) belongs to the group of polyolefins and is next to polyethylene (PE) the second most important polymer for daily life applications. In Europe, the total polymer demand in 2014 reached 47.8 million tons, wherein polypropylene had the largest marked share of 19.2 % (9.18 million tons) compared to PE-LD and PE-LLD with 17.2 % and PE-HD with 12.1 %, see Figure 1 ^[1]. The global demand of polypropylene in 2013 was 55.1 million tons ^[2]. More than the half of the polypropylene is used as packaging material such as flexible packaging made from polypropylene films or rigid packaging e.g. containers or caps. Further applications are polypropylene fibers and consumer goods, which reached a marked share of 12 % in each case. Other applications are in the automobile industry, in the building and construction sector as well as in the electro and electronic sector. Also the application of special materials like fiber-reinforced or foamed polypropylene and copolymers (e.g. with ethylene) as technical thermoplastics is increasing ^{[2],[3]}. The market research institute Ceresana expected until 2021 an annually revenue growth for polypropylene of 5.8 %. Especially due to the opening of new application areas, the substitution of other materials and the development of bio-based polypropylene materials will lead to the high growth potential for the polypropylene market ^[2].

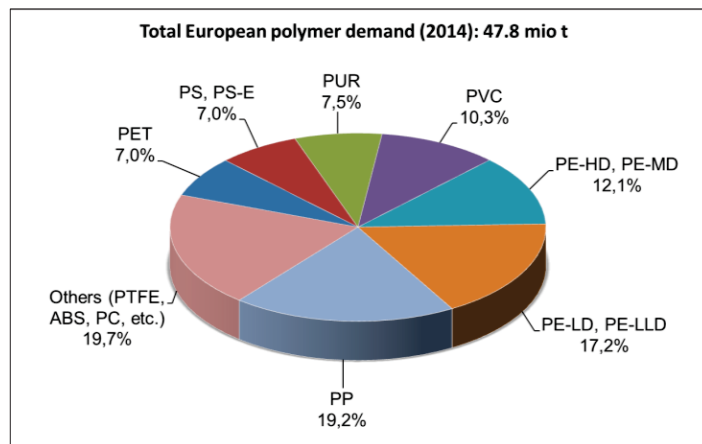


Figure 1: European polymer demand by type 2014 [1]

In 2012, 65 million tons of polypropylene were produced worldwide. Half of the production capabilities are located in Asia, 17 % in Europe, 14 % in North America and 12 % in Middle East ^[4]. The major polypropylene producers are LyondellBasell, Sinopec, PetroChina, Braskem, Borealis, Sabic, Exxon Mobil, Reliance Industries, Total Petrochemicals and Formosa Plastics Corporation ^[5].