

Dipl.-Ing. Christian Müller, Flörsheim

**Untersuchungen zum
Phasenverhalten von
quasibinären Gemischen
aus Ethylen und Ethylen-
Copolymeren**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **460**

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1	Kettenlänge, Molmasse und Polydispersität	4
2.2	Phasendiagramme für Polymerlösungen unter hohem Druck	5
2.3	Stand der Forschung	9
2.3.1	Lösungsmittel/Polyethylen-Gemische	9
2.3.2	Lösungsmittel/Ethylen-Copolymer-Gemische	11
2.3.3	Zustandsgleichungen	16
2.4	Erklärung und Vorhersage des Phasenverhaltens	16
3	Versuchsanlage	19
3.1	Meßprinzip	19
3.2	Beschreibung der Versuchsanlage	19
3.2.1	Hochdruckautoklav	20
3.2.2	Druckerzeugung	21
3.2.3	Druckkompensation	22
3.2.4	Probenentnahme	22
3.2.5	Meß- und Regeleinrichtungen	22
3.2.6	Optische Einrichtung	23
3.3	Meßgrößen	26
3.3.1	Temperaturmessung	26
3.3.2	Druckmessung	26
3.3.3	Volumenbestimmung	26
3.3.4	Trübungspunktdefinition	27
3.4	Versuchsdurchführung	29
3.4.1	Berechnung der Einsatzstoffmengen	29
3.4.2	Durchführung der Versuche	30
3.4.3	Reinigung	31
3.5	Probenentnahme	31
3.5.1	Durchführung	31

3.5.2	Probenanalyse	31
3.5.3	Ergebnisse	32
4	Meßergebnisse und Diskussion	35
4.1	CO ₂ /Squalan	35
4.2	Ethylen/Polyethylen	41
4.3	Untersuchung verschiedener Ethylene und Inhibitoren	44
4.3.1	Thermische Polymerisation	45
4.3.2	Einfluß der Ethylenqualität	47
4.3.3	Einfluß verschiedener Inhibitoren	49
4.3.4	Fazit	52
4.4	Ethylen/EMA-Copolymer-Mischungen	53
4.5	Ethylen/EBA-Copolymer-Mischungen	56
4.6	Einfluß verschiedener Comonomere auf das Phasenverhalten	61
5	Theoretischer Hintergrund ausgewählter Berechnungsmodelle	63
5.1	Erforderliche Grundlagen der statistischen Thermodynamik	63
5.1.1	Grundlagen und Definitionen	63
5.1.2	Zustandsgleichungen für Gase	65
5.2	Flüssigkeitsmodell	66
5.2.1	Radiale Verteilungsfunktionen	66
5.2.2	Berechnung der Verteilungsfunktion	68
5.2.3	Störungstheorie für Flüssigkeiten	69
5.3	Theoretische Analyse und Bewertung der Berechnungsmethoden	72
5.3.1	Flory-Huggins Theorie	72
5.3.2	Freie Volumentheorie	73
5.3.3	Perturbed-Hard-Chain Theorie (PHCT)	75
5.3.4	Statistical-Associating-Fluid Theorie (SAFT)	77
5.3.5	Perturbed-Hard-Sphere-Chain Theorie (PHSCT)	79
6	Ergebnisse der Modellrechnungen	82
6.1	Algorithmus	82
6.2	Flory-Huggins-Theorie (FHT)	86
6.2.1	Gemisch Ethylen/Polyethylen	86
6.2.2	Gemische Ethylen/EMA	87
6.2.3	Gemische Ethylen/EBA	89
6.3	Freie-Volumen-Theorie (FVT)	91
6.3.1	Gemisch Ethylen/Polyethylen	92

6.3.2	Gemische Ethylen/EMA	95
6.3.3	Gemische Ethylen/EBA	96
6.4	SAFT	100
6.4.1	Gemisch Ethylen/Polyethylen	100
6.4.2	Gemische Ethylen/EMA	102
6.4.3	Gemische Ethylen/EBA	104
6.5	Vergleich der Modelle	106
7	Zusammenfassung	114
A	Fehlerrechnung für die Konzentrationsbestimmung	117
B	Messdaten	119
B.1	CO ₂ /Squalan	119
B.2	Ethylen/PE	122
B.3	Ethylen/EMA	123
B.4	Ethylen/EBA	126
C	Ergänzungen zur FHT	131
D	Ergänzungen zur FVT	135
E	Ergänzungen zu SAFT	140
E.1	Korrigierte Gleichungen	140
E.2	Diagramme und Parametertabellen	141
F	Algorithmus	146
G	Liste der Hersteller	148
	Literaturverzeichnis	149