

Sebastian Fries

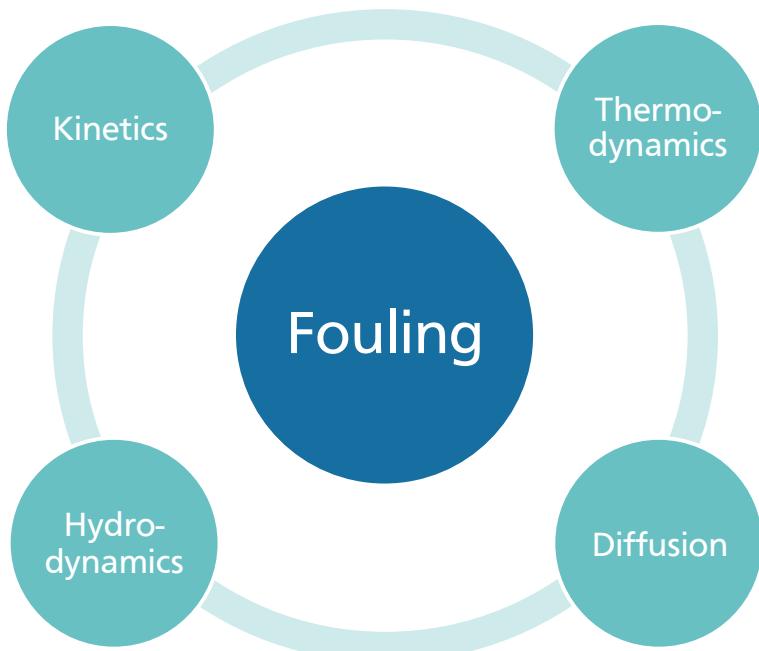
Modelling of Fouling Mechanisms in the LDPE Synthesis

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

Band 15



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Modelling of Fouling Mechanisms in the LDPE Synthesis

- Modellierung von Foulingmechanismen in der LDPE-Synthese -

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

**Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)**

**Dissertation
von Dipl.-Ing. (FH) Sebastian Fries, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Busch

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Tag der Einreichung: 26.06.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2019

Darmstädter Schriftenreihe der Polymerisationstechnik

Band 15

Sebastian Fries

**Modelling of Fouling Mechanisms
in the LDPE Synthesis**

D 17 (Diss. TU Darmstadt)

Shaker Verlag
Düren 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2019

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7132-0
ISSN 2566-8609

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Für Anton



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Promotion unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Zuerst gebührt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Busch für die Betreuung und Vergabe des spannenden Themas mit hoher Praxisrelevanz. Besonders die stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft trugen maßgeblich zum Erfolg der Arbeit bei. Auch für die Möglichkeit an verschiedenen Fortbildungen und bei internationalen Tagungen teilnehmen zu können bin ich sehr dankbar.

Prof. Dr. Marcus Rose danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren danke ich Diego Castañeda-Zuñiga, Dr. Jan Duchateau, Peter Neuteboom, Dr. Carolina Porras, Dr. Jacques Tacx, Fons Schreurs, Christoph Dittrich und dem restlichen LDPE-Team des Industriepartners Sabic für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere die einzigarten Einblicke in den technischen Prozess und die Gastfreundschaft während der Aufenthalte in den Niederlanden werden mir in Erinnerung bleiben.

Bei Dr. Michael Wulkow möchte ich mich für die allzeit schnelle Rückmeldung und Hilfestellung für das Simulationsprogramm Predici bedanken.

Für die Durchführung der NMR-Messungen danke ich Karl Runzheimer aus der NMR-Abteilung der TU Darmstadt. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Volker Schmidts und Michaela Standhardt aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Christina Thiele für das unkomplizierte Messen und Auswerten von auch teils eher ungewöhnlichen Proben mittels NMR.

Mein besonderer Dank gilt den Arbeitskreismitarbeitern Giuseppe Lupino und Kerstin Insel, da ohne deren Hilfe und Erfahrung die Durchführung der Hochdruckexperimente nicht möglich gewesen wäre. Auch Dorothea Mahr bin ich zu Dank verpflichtet, da sie sich geduldig um die unzähligen GPC-Messungen kümmerte und in allen sonstigen Belangen der Laborarbeit aushalf.

Den gesamten aktiven und auch ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Ich bin mir sicher, dass der Zusammenhalt und die Hilfsbereitschaft, die innerhalb der Gruppe herrschen, nicht überall anzutreffen sind.

Meinen Eltern Karin und Reinhard danke ich herzlich, die mir mein Studium in dieser Form ermöglicht haben und mich stets in allen meinen Entscheidungen unterstützt.

Zutiefst dankbar bin ich meiner Frau Lisa, für die unermessliche Liebe, Kraft und den Rückhalt in den letzten Jahren.



Abstract

In the industrial production of low density polyethylene (LDPE) with tubular reactors fouling can be a serious economic problem. Direct observation of the formation of fouling is difficult due to the thick high pressure reactor walls and hence little is known about its nature. While the majority of publications describe fouling as a consequence of thermodynamic demixing, there are other authors proposing the idea of a polymer-rich hydrodynamic boundary layer. The aim of this work is the identification of the fouling mechanisms responsible for the formation of fouling in the synthesis of LDPE under free-radical conditions. Additionally, proper countermeasures are defined.

In this study three different reactor types are under consideration: lab-scale autoclaves, a lab-scale laminar flow tubular reactor and a commercial turbulent flow tubular reactor. First, samples from each reactor are characterized by gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with regard to the properties of fouled material. Second, modelling is done in order to identify the fundamental steps leading to fouling. Third, based on those findings possible countermeasures to confine fouling are presented.

The characterization yields a uniform result regardless of reactor type. With growing extent of fouling an increased formation of very long macromolecules can be observed. In comparison with the bulk product the fouling material exhibits a different topology. At the same molar mass it is much compacter in size, indicating the existence of many side branches. Those are the result of reactive polymer-polymer interactions, which are favored in a polymer-rich environment. At this point, it is not possible to distinguish between thermodynamic demixing or a pronounced boundary layer as fundamental mechanism as both can induce polymer-rich regions in the reactor.

Beneath the traditional ideal type reactors like the continuous ideally stirred-tank and plug flow reactor compartmentalization and modelling of the radial dimension are introduced to resolve the wall region. In each case the thermodynamic stability of the polymer solution is predicted with the perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state. With regard to the used pressure and temperature conditions, thermodynamic demixing can be excluded in all three reactor types. Yet, it is possible to predict higher molecular weights typical for fouled material if hydrodynamic effects are taken into account. Hence, the mechanism via a polymer-rich boundary layer is very likely responsible for the build-up of fouling in the LDPE process. Thermodynamic effects can play a role though, if the coolant is operated at very low temperatures.

The hydrodynamic mechanism follows a self-accelerating process based on the higher residence time in the vicinity of the reactor wall. Consequently, the polymer concentration and molecular weight rises accompanied with higher viscosity and further decrease of flow velocity. As key reaction step for the build-up of large macromolecules the incorporation of polymer into the growing chain via terminal double bonds (tDB) has been identified.

Countermeasures should focus on the breakage of the self-accelerating effect. One option is to reduce the viscosity close to the wall by employment of a higher active chain-transfer agent (CTA) leading to lower molecular weights. However, this is not always possible, especially if the product properties require high molar masses. Another option would be to limit the diffusive transport of the initiator from the bulk to the depletion zone at the wall. By utilization of bulky initiators, a significant reduction of the diffusion rate can be achieved. Also a completely new anti-fouling concept may be thinkable, where

a polar initiator would rather stay in the monomer-rich bulk stream driven by thermodynamics. On the other hand, the enrichment of CTA in the polymer-rich boundary layer could be favored by unpolar groups. That way polymer conversion and molar mass could be effectively limited in the boundary layer. However, this concept is based on the assumption, that partial demixing occurs at low temperatures close to the cloud point. Due to the complexity and economic relevance of the fouling problem, the experimental investigation of those approaches will remain an interesting research topic in future.

Zusammenfassung

In der industriellen Produktion von Polyethylen niederer Dichte (LDPE) stellt das Fouling von Rohrreaktoren ein ernsthaftes ökonomisches Problem dar. Aufgrund der Dicke der Reaktorwandung im Hochdruckverfahren ist eine direkte Beobachtung der Foulingbildung jedoch nur sehr schwer zu realisieren. Deshalb ist über die Natur der Vorgänge bislang nur sehr wenig bekannt. In der Mehrheit der Publikationen auf diesem Gebiet wird Fouling als die Folge einer Phasentrennung aufgefasst. Es gibt aber auch andere Autoren, die die Idee einer polymerreichen, hydrodynamischen Randschicht vertreten. Ziel dieser Arbeit ist es die tatsächlichen Foulingmechanismen, die bei der Synthese von LDPE unter radikalischen Bedingungen auftreten, näher zu identifizieren und geeignete Gegenmaßnahmen vorzustellen.

In dieser Studie werden drei verschiedene Reaktortypen betrachtet: Laborautoklaven, ein laminar durchströmter Laborrohrreaktor und ein turbulent durchströmter Industrierohrreaktor. Zunächst werden die Proben aus jedem Reaktor hinsichtlich der Eigenschaften des Foulingmaterials mittels Gel permeations-chromatographie (GPC) und Kernspinresonanz (NMR) untersucht. Im nächsten Schritt werden durch Modellierung der Reaktoren, die fundamentalen Schritte, die zum Fouling führen identifiziert. Abschließend werden basierend auf diesen Ergebnissen mögliche Gegenmaßnahmen vorgeschlagen und im Modell untersucht.

Die Charakterisierung der Proben liefert unabhängig vom Reaktortyp ein einheitliches Bild. Mit zunehmendem Foulinggrad nimmt die Bildung von sehr langen Makromolekülen zu. Im Vergleich zum Hauptprodukt weisen diese Moleküle eine veränderte Topologie auf und sind bei identischer Molarmasse sehr viel kompakter. Diese Beobachtung lässt sich durch die Anwesenheit vieler Seitenketten erklären. Diese Verzweigungen sind das Ergebnis reaktiver Polymer-Polymer-Wechselwirkungen und werden begünstigt durch hohe Polymerkonzentrationen. Allein auf Basis der Analysenergebnisse ist es jedoch nicht möglich, einen bevorzugten Mechanismus zu bestimmen. Sowohl Phasentrennung als auch eine ausgeprägte Randschicht können zu polymerreichen Arealen im Reaktor führen.

Neben den klassischen Idealreaktoren, wie dem kontinuierlich betriebenen Rührkessel und dem Strömungsrohr, werden für die Modellierung auch komplexere Ansätze eingesetzt. In dieser Arbeit werden sowohl die Reaktorkompartimentierung als auch die Behandlung des Radius als zusätzliche Dimension verwendet, um ein besseres Verständnis über die Vorgänge in Wandnähe zu erlangen. Für jeden Reaktortyp wird die thermodynamische Stabilität des Reaktionsgemisches mithilfe der PC-SAFT-Zustandsgleichung überprüft. Bei den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen kann eine Phasentrennung in allen drei Reaktortypen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Trotzdem ist es möglich die für Fouling typischen hochmolekularen Anteile vorherzusagen, wenn hydrodynamische Effekte berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist es sehr wahrscheinlich, dass der Mechanismus über eine polymerreiche Randschicht an der Reaktorwand für die Bildung von Fouling im LDPE-Prozess verantwortlich ist. Thermodynamische Effekte können dennoch zum Tragen kommen, wenn das Kühlmedium bei sehr niedrigen Temperaturen betrieben wird.

Der hydrodynamische Mechanismus kann hierbei als selbstverstärkender Prozess aufgefasst werden, der auf der höheren Verweilzeit in Reaktorwandnähe fußt. Daraus resultieren höhere Polymerkonzentrationen und Molekulargewichte, die mit einer Viskositätszunahme und weiteren Reduzierung der Fließgeschwindigkeit einhergehen. Entscheidend für eine erfolgreiche Beschreibung der hohen Mol-

massen ist die Berücksichtigung des Einbaus von Makromolekülen in die wachsende Kette über terminale Doppelbindungen (tDB).

Gegenmaßnahmen zur Eindämmung des Foulings sollten darauf abzielen den beschriebenen selbstverstärkenden Prozess abzumildern oder sogar zu unterbrechen. Eine Möglichkeit besteht in der Reduzierung der Viskosität in Wandnähe durch niedrigere Molmassen mittels aktiver Kettenregler. Dies ist jedoch nicht immer möglich, da die Kettenlänge erheblich die Anwendungseigenschaften des Polymers mitbestimmt. Als weitere Option käme eine Verlangsamung des diffusiven Transports des Initiators von der Hauptströmung in die verarmte Randzone in Betracht. Dies könnte durch besonderes große und sperrige Moleküle erreicht werden. Auch ein völlig neuartiger Ansatz zur Foulingbekämpfung wäre möglich, in dem polare Initiatoren eingesetzt werden, welche sich bevorzugt im monomerreichen Hauptstrom anreichern würden. Ebenso könnte eine Aufkonzentrierung von Kettenregler in der polymerreichen Randschicht über unpolare Gruppen erzielt werden. Auf diese Weise würden sich Umsatz und Molmasse in der Randschicht begrenzen lassen. Dieses Konzept setzt jedoch voraus, dass sich das System nahe dem Trübungspunkt befindet und sich bereits eine partielle thermodynamische Entmischung abzeichnet. Aufgrund der Komplexität und der wirtschaftlichen Relevanz des vorliegenden Problems, wird die Überprüfung dieser Ansätze in weiteren experimentellen Untersuchungen auch in Zukunft ein spannendes Arbeitsfeld bleiben.

Contents

Abstract	I
Zusammenfassung	III
Notation and List of Abbreviations	VII
1 Introduction	1
1.1 Plastics	1
1.2 Fouling	3
1.3 Scope of Work	5
2 Theory	7
2.1 LDPE Production	8
2.1.1 Tubular Reactor Process	8
2.1.2 Anti-Fouling Strategies	9
2.2 Kinetics of Ethene Homopolymerization	11
2.2.1 Balancing Polymeric Microstructure	12
2.2.2 Initiation	14
2.2.3 Propagation	15
2.2.4 Termination	17
2.2.5 Transfer to Small Species	18
2.2.6 Transfer to Macromolecules	21
2.2.7 β -Scission	23
2.2.8 Propagation of Terminal Double Bonds	26
2.2.9 Adaption for High Conversions	30
2.2.10 Summary of Balance Equations and Rate Coefficients	31
2.3 Thermodynamics	34
2.3.1 Phase Behavior	34
2.3.1.1 Solvent-Solvent Systems	34
2.3.1.2 Polymer-Solvent Systems	35
2.3.1.3 Polydispersity Effect	37
2.3.2 Modelling Phase Equilibria	39
2.3.2.1 Fundamental Equations	39
2.3.2.2 PC-SAFT Equation of State	39
2.4 Reactor Modelling	42
2.4.1 Autoclaves	42
2.4.1.1 Continuous Ideally Stirred-Tank Reactor Model	42
2.4.1.2 2-Compartment Model	43
2.4.2 Tubular Reactors	44
2.4.2.1 Modelling Strategy	44
2.4.2.2 Plug Flow Model	45
2.4.2.3 Radial Model	51
2.4.2.4 2-Compartment Model	57

2.5	Diffusion	59
2.5.1	Laminar Regime	59
2.5.2	Turbulent Regime	63
3	Experimental Part	65
3.1	Autoclave Experiments	65
3.2	Tubular Reactor Experiments	65
4	Analytics	69
4.1	Triple Detection GPC	69
4.1.1	Molecular Weight Distributions	70
4.1.2	Co-Elution	78
4.1.3	Polymer Architecture	80
4.2	^{13}C NMR Spectroscopy	85
5	Modelling Results and Discussion	87
5.1	Transfer to Polymer	87
5.2	Lab-Scale Autoclaves	89
5.2.1	Continuous Ideally Stirred-Tank Reactor Model	89
5.2.2	2-Compartment Model	92
5.2.2.1	Kinetic Study	92
5.2.2.2	Model Parameters and Microstructure	96
5.2.2.3	Thermodynamic Stability	99
5.3	Lab-Scale Tubular Reactor	101
5.3.1	Plug Flow Model	101
5.3.1.1	Reactor Performance and Microstructure	101
5.3.1.2	Thermodynamic Stability	103
5.3.2	Radial Model	104
5.3.2.1	Reactor Performance	104
5.3.2.2	Fouling Mechanism	106
5.3.2.3	Model Parameters and Limitations	108
5.3.2.4	Fouling Countermeasures	111
5.3.3	2-Compartment Model	113
5.4	Industrial Tubular Reactor	115
5.4.1	Plug Flow Model	115
5.4.1.1	Reactor Performance and Microstructure	115
5.4.1.2	Thermodynamic Stability	118
5.4.2	Radial Model	119
5.4.2.1	Model Approximations	119
5.4.2.2	Fouling Mechanism	121
5.4.2.3	Fouling Countermeasures	124
5.4.3	2-Compartment Model	125
6	Outlook	129
References		131

Notation and List of Abbreviations

$[\eta]$	intrinsic viscosity in dL/g
α	Mark-Houwink parameter
β	damping factor for β -scission
χ	scaling factor for rate coefficient conversion dependence
δ_{high}	high-molecular weight species split factor used for the autoclave 2-compartment model
δ_1	initiator split factor used for the autoclave 2-compartment model
δ_{low}	low-molecular weight species split factor used for the autoclave 2-compartment model
$\Delta_R H_j$	reaction enthalpy of reaction j in J/mol
\dot{m}	mass flow rate in kg/s
\dot{V}_{exit}	outlet volume flow rate in L/s
\dot{V}_{feed}	inlet volume flow rate in L/s
ϵ	depth of pair potential in J, parameter of the PC-SAFT equation of state
η	mixture dynamic viscosity in Pas
η_E	ethene dynamic viscosity in Pas
η_r	relative viscosity
η_{sp}	specific viscosity
κ	mixture thermal conductivity in W/(m K)
κ_E	ethene thermal conductivity in W/(m K)
κ_{PE}	LDPE thermal conductivity in W/(m K)
κ_S	slime thermal conductivity in W/(m K)
κ_W	reactor wall thermal conductivity in W/(m K)
λ	laser beam wavelength in cm
λ_n	primary radical chain-length distribution moment of order n in mol/L
λ_n^{sec}	secondary radical chain-length distribution moment of order n in mol/L
$\langle R^2 \rangle$	mean-square end-to-end distance in pm
dn/dc	refractive index increment of polymer in ml/g
μ_i	chemical potential of component i
μ_n	polymer chain-length distribution moment of order n in mol/L
ν	molar volume in L/mol
ν_E	molar volume of ethene
ν_{ij}	stoichiometric coefficient of species i in reaction j
Φ, I, II	phase indices

ϕ^*	polymer transition volume fraction
ψ_n	$\psi_n = \{\mu_n, \lambda_n, \lambda_n^{\text{sec}}\}$
ρ	mixture density in g/L
ρ_E	ethene density in g/L
ρ_{PE}	LDPE density in g/L
σ	segment diameter in Å, parameter of the PC-SAFT equation of state
σ_{comb}	standard deviation for comb fragment-length probability P_{comb}
σ_{star}	standard deviation for star fragment-length probability P_{star}
τ_{PE}	fouling layer thickness in m
τ_S	slime layer thickness in m
ΔG_m	difference in Gibbs free energy between solution and pure components
ΔH_m	difference in enthalpy between solution and pure components
ΔS_m	difference in entropy between solution and pure components
ΔV_j^\ddagger	activation volume of reaction j in (10 cm ³)/mol
ε	surface roughness height in m
φ_i	fugacity coefficient of component i
ξ	Darcy-Weisbach friction factor
A	parameter used in diffusion theories
a	thermal diffusivity in m ² /s
a^{chain}	reduced Helmholtz free energy of chain formation in J
a^{disp}	reduced Helmholtz free energy of dispersion in J
a^{hc}	reduced Helmholtz free energy of hard chains in J
a^{hs}	reduced Helmholtz free energy of hard spheres in J
a^{res}	reduced residual Helmholtz free energy in J
a_0	parameter used in diffusion theories
b	weight-average number of LCBs per molecule
CTA	concentration of CTA in mol/L
c	polymer concentration in g/ml
Ctr_{CTA}	chain-transfer constant for individual CTA
C_{LCB}	number concentration of long-chain branches in mol/L
$C_{\text{nc,tDB}}$	number concentration of new chains with double bonds in mol/L
C_{nc}	number concentration of new chains in mol/L
$C_{p,E}$	ethene heat capacity in kJ/(kg K)
$C_{p,\text{PE}}$	LDPE heat capacity in kJ/(kg K)
C_p	mixture heat capacity in kJ/(kg K)

C_{SCB}	number concentration of short-chain branches in mol/L
C_{tDB}	number concentration of terminal double bonds in mol/L
c_i	concentration of species i in mol/L
$c_{\text{feed},i}$	concentration of species i in the feed in mol/L
d	inner diameter in m
D_{ax}	axial diffusion coefficient in m ² /s
d_f	fractal dimension
D_{high}	diffusion coefficient of high-molecular weight species in m ² /s
d_h	hydraulic diameter in m
D_{low}	diffusion coefficient of low-molecular weight species in m ² /s
D_{mutual}	mutual diffusion coefficient in m ² /s
D_{mutual}^0	mutual diffusion coefficient at zero conversion in m ² /s
D_{turb}	radial dispersion coefficient in m ² /s
$E_{A,j}$	activation energy of reaction j in J/mol
f	initiator efficiency
$F_{\text{tDB,cld}}$	fraction of chain-length dependent terminal double bonds in the polymeric species
$F_{\text{tDB,clid}}$	fraction of chain-length independent terminal double bonds in the polymeric species
f_i	fugacity of component i in bar
F_{high}	high-molecular weight species flow rate used within the autoclave 2-compartment model in L/s
F_1	initiator flow rate used within the autoclave 2-compartment model in L/s
F_{low}	low-molecular weight species flow rate used within the autoclave 2-compartment model in L/s
g	contraction factor
$g_{\text{gravitation}}$	gravitational acceleration constant in m/s ²
$h(V_e)$	concentration-sensitive detector response at V_e
h_1	inside film heat-transfer coefficient in W/(m ² K)
h_2	outside film heat-transfer coefficient in W/(m ² K)
I_2	initiator concentration in mol/L
K	Mark-Houwink parameter in ml/g
k	Boltzmann constant in J/K
K^*	optical constant for light scattering in (cm ² mol)/(g ² cm ⁴)
k_β	β -scission rate coefficient in s ⁻¹
k'_β	adapted β -scission rate coefficient in s ⁻¹
k_{bb}	backbiting rate coefficient in s ⁻¹

k_D	parameter used in diffusion theories
k_d	initiator decomposition rate coefficient in s^{-1}
k_i	initiation rate coefficient in $L/(mol s)$
k_p	propagation rate coefficient in $L/(mol s)$
k_p^0	propagation rate coefficient at zero conversion in $L/(mol s)$
k_s	parameter used in diffusion theories
k_{tc}	termination via combination rate coefficient in $L/(mol s)$
k_{tDB}	terminal double-bond propagation rate coefficient in $L/(mol s)$
k'_{tDB}	modified terminal double-bond propagation rate coefficient in $L/(mol s)$
k_{td}	termination via disproportionation rate coefficient in $L/(mol s)$
$k_{tr,CTA}$	transfer to chain-transfer agent rate coefficient in $L/(mol s)$
$k_{tr,M}$	transfer to monomer rate coefficient in $L/(mol s)$
$k_{tr,p}$	transfer to polymer rate coefficient in $L/(mol s)$
$k_{tr,p}^0$	transfer to polymer rate coefficient at zero conversion in $L/(mol s)$
k_t	overall termination rate coefficient in $L/(mol s)$
k_t^0	overall termination rate coefficient at zero conversion in $L/(mol s)$
k_j	rate coefficient of reaction j in s^{-1} or $L/(mol s)$
$k_{0,j}$	pre-exponential factor of reaction j in s^{-1} or $L/(mol s)$
k_{ij}	binary interaction parameter, parameter of the PC-SAFT equation of state
l	segment length in pm
M	monomer concentration in mol/L
m	number of segments per chain, parameter of the PC-SAFT equation of state
M_{CTA}	CTA molar mass in g/mol
M_{I_2}	initiator molar mass in g/mol
M_v	viscosity-average molar mass in g/mol
M_i	molar mass of pseudocomponent i in g/mol
M_{mon}	monomer molar mass in g/mol
M_n	number-average molar mass in g/mol
M_w	weight-average molar mass in g/mol
N	absolute number of long-chain branches
n	order of chain-length distribution moments
n_0	solvent refractive index
PDI	polydispersity index
p	pressure in bar
$P(\theta)$	light scattering form factor at angle θ

$P_{\text{comb}}(s_{\text{rel}})$	fragment-length probability for comb topology at s_{rel}
$P_{\text{star}}(s_{\text{rel}})$	fragment-length probability for star topology at s_{rel}
P_s	concentration of polymers with s monomer units in mol/L
$R(\theta)$	Rayleigh ratio at angle θ in 1/cm
r_1	inside radius of the inner tube in m
r_2	outside radius of the inner tube in m
r_3	inside radius of the outer tube in m
r_j	rate of reaction j in mol/(L s)
R_s	concentration of primary radicals with s monomer units in mol/L
R_s^{sec}	concentration of secondary radicals with s monomer units in mol/L
s, r	number of monomer units
s_{rel}	relative chain length
T	temperature in K or °C
T_1	inner reactor wall temperature in °C
U_i	total heat-transfer coefficient related to inner surface in W/(m ² K)
$V_{c,E}$	critical volume of ethene in ml/mol
V_e	elution volume in ml
V_R	reactor volume in L
v_r	radial velocity in m/s
v_{slip}	axial flow velocity at the wall surface in m/s
v_x	axial velocity in m/s
$w(M)$	differential molecular weight distribution
w_{ψ_n}	fictitious mass fraction of ψ_n
w_{CTA}	CTA mass fraction
w_{high}	mass fraction of all high-molecular weight components
w_{I_2}	initiator mass fraction
w_{low}	mass fraction of all low-molecular weight components
w_M	monomer mass fraction
w_i	mass fraction of pseudocomponent i
$w_{\lg}(M)$	differential logarithmic molecular weight distribution
X	conversion
x_i	molar fraction of component i
Z	compressibility factor
$B6+$	number of chain ends without PA and propene end groups
br	branched

C_{LCB}	event counter for propagation of secondary radicals with long-chain branching formation
$C_{nc,tDB}$	event counter for reactions starting a new chain with terminal double bond
C_{nc}	event counter for reactions starting a new chain
C_{SCB}	event counter for backbiting with short-chain branching formation
$C_{tDB,cld}$	event counter for consumed chain-length dependent terminal double bonds
$C_{tDB,clid}$	event counter for consumed chain-length independent terminal double bonds
C_{tDB}	event counter for reactions generating a terminal double bond
cld	chain-length dependent
clid	chain-length independent
$Cr(acac)_3$	chromium(III) acetylacetone
CTA	chain-transfer agent
GPC	gel permeation chromatography
Gr	Grashof number
HDPE	high density polyethylene
I_2	initiator
I^*	initiator fragment
IR	infrared
L	liquid
LCBD	long-chain branching density in LCB ($1000C$) $^{-1}$
LCBD	long-chain branching density
LCBU	number of long-chain branch units
LCEP	lower critical end point
LCST	lower critical solution temperature
LDPE	low density polyethylene
lin	linear
LL	liquid-liquid
LLDPE	linear low density polyethylene
LLV	liquid-liquid-vapor
M	monomer
MALLS	multi-angle laser light scattering
NMR	nuclear magnetic resonance
Nu	Nusselt number
P_s	polymer with s monomer units
PA	propionic aldehyde

PC-SAFT	perturbed-chain statistical associating fluid theory
PE	polyethylene
PET	polyethylene terephthalate
PP	polypropylene
Pr	Prandtl number
PS	polystyrene
PUR	polyurethane
PVC	polyvinyl chloride
R	universal gas constant in J/(mol K)
R_s	primary radical with s monomer units
R_s^{sec}	secondary radical with s monomer units
Re	Reynolds number
SCBD	short-chain branching density in SCB (1000C) $^{-1}$
SL	solid-liquid
SP-PLP	single pulse pulsed laser polymerization
TBPA	<i>tert</i> -butyl peroxy acetate
TCB	1,2,4-trichlorobenzene
tDB	terminal double bond
UCEP	upper critical end point
UCSP	upper critical solution pressure
UCST	upper critical solution temperature
VL	vapor-liquid