

**CATALYST DEVELOPMENT FOR POLYETHYLENE SYNTHESIS:  
EFFECT OF CHLORINATED COMPOUNDS ON ZIEGLER CATALYST.**

**Mr. Niwat Athiwattananont**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma  
and Case Western Reserve University**

**1998**

**ISBN 974-638-468-6**

**Thesis Title** : Catalyst Development for Polyethylene Synthesis:  
Effect of Chlorinated Compounds on Ziegler Catalyst.

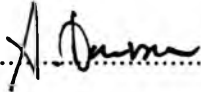
**By** : Mr. Niwat Athiwattananont

**Program** : Petrochemical Technology

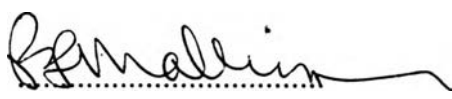
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Richard Mallinson  
Prof. Somchai Osuwan  
Dr. Rathanawan Magaraphan  
Dr. Suracha Udomsak

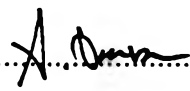
---

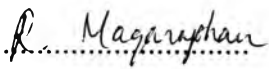
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.


.......... Director of the College  
( Prof. Somchai Osuwan )

**Thesis Committee**

..........  
( Assoc. Prof. Richard Mallinson )

..........  
( Prof. Somchai Osuwan )

..........  
(Dr. Rathanawan Magaraphan )

..........  
(Dr. Suracha Udomsak )

## ABSTRACT

##961012 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Ziegler-Natta / Polymerization / Ethylene / Catalyst /  
Chlorinated compound.

Niwat Athiwattananont: Catalyst Development for Polyethylene Synthesis: Effect of Chlorinated Compounds on Ziegler Catalyst. Thesis Advisors: Assoc. Prof. Richard Mallinson, Prof. Somchai Osuwan, Dr. Rathanawan Magaraphan, and Dr. Suracha Udomsak 60 pp., ISBN 974-638-468-6

The effects of chlorinated compounds on the activity and productivity of ethylene polymerization, with a  $MgCl_2$ -supported  $TiCl_4$  catalyst activated by  $Al(C_2H_5)_3$ , have been investigated. Three types of chlorinated compound; chloroform ( $CHCl_3$ ), 1,1,1-trichloroethane ( $CH_3CCl_3$ ) and benzylchloride ( $C_6H_5CH_2Cl$ ), were used as activators.

The intensity of the activating effect depends on type and amount of activator added. Addition of  $CHCl_3$  or  $CH_3CCl_3$  at an optimum ratio of activator per titanium leads to activity and productivity improvement. In contrast, addition of  $C_6H_5CH_2Cl$  shows slight decreases in activity.

Results suggest that the main role of halogenated molecules may be accounted for by their oxidizing character. It would allow re-oxidation of  $Ti(II)$  deactivated species into potentially active  $Ti(III)$  species. As a result, the activity of this catalytic system decays more slowly than without the addition of activator.

## บทคัดย่อ

นิวัฒน์ อธิพัฒนานานนท์ : การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์โพลีเอททีลิน: ศึกษาผลของสารประกอบคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์ (Catalyst Development for Polyethylene Synthesis : Effect of Chlorinated Compounds on Ziegler Catalyst) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ริชาร์ด มอลลินสัน (Assoc. Prof. Richard Mallinson) ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์ และ ดร. สุรชา อุคมศักดิ์ 60 หน้า ISBN 974-638-468-6

การวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสารประกอบคลอไรด์ต่อความว่องไวของปฏิกิริยา และผลผลิตของการโพลิเมอไรซ์โพลีเอททีลิน ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $TiCl_4$  ซับพอร์ทบน  $MgCl_2$  ซึ่งถูกทำให้ว่องไวโดย  $Al(C_2H_5)_3$  โดยใช้สารประกอบคลอไรด์ 3 ชนิดคือ คลอโรฟอร์ม ( $CHCl_3$ ), 1,1,1-ไตรคลอโรอีเทน ( $CH_3CCl_3$ ) และเบนซิลคลอไรด์ ( $C_6H_5CH_2Cl$ ) เป็นสารกระตุ้น (activator)

ผลของการกระตุ้นจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิด และปริมาณของสารกระตุ้นที่เติมลงไป การเติม  $CHCl_3$  หรือ  $CH_3CCl_3$  ที่อัตราส่วนระหว่างสารกระตุ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราที่พอเหมาะจะทำให้สามารถเพิ่มความว่องไวของปฏิกิริยา และเพิ่มผลผลิตได้ แต่ในทางกลับกัน การเติม  $C_6H_5CH_2Cl$  จะลดความว่องไวของปฏิกิริยาลง

จากผลการทดลองสรุปได้ว่าสาเหตุหลักเกิดจากคุณสมบัติการเป็นตัวออกซิไดซ์ (oxidizing character) ของสารประกอบคลอไรด์ที่ทำให้เกิดออกซิเดชันของ  $Ti(II)$  ซึ่งไม่ว่องไว ไปเป็น  $Ti(III)$  ซึ่งว่องไว จากผลดังกล่าวความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบนี้จะลดลงต่ำกว่าในระบบที่ไม่เติมสารประกอบคลอไรด์

## ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to acknowledge my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Richard Mallinson of the University of Oklahoma for his advice and constructive discussions.

Appreciation is also extended to my co-advisors, Professor Somchai Osuwan and Dr. Rathanawan Magaraphan of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their kind assistance and cooperation.

I would like to thank Thai Polyethylene company for supporting me in providing all of raw materials and apparatus. I appreciate my colleagues at TPE, Mr. Cholanat Yanaranop who encouraged me to study Ziegler-Natta catalyst and Dr. Suracha Udomsak for his help and many discussions about Ziegler-Natta catalysts.

Finally, I am deeply grateful to both family and friends for their moral support.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Background	3
2.2 Titanium-Aluminum Alkyl Catalyst	5
2.3 Effect of Cocatalyst	9
2.4 Effect of Temperature	12
2.5 Mechanisms of Polymerization	14
2.6 Activation of Dead Centers by Chlorinated Compounds	18
 <b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	
3.1 Scope of Research Work	19
3.2 Experimental Plans	
3.2.1 Fixed or controlled parameters	19
3.2.2 Variable parameters	19
3.3 Materials	20

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.4 Catalyst Preparation	21
3.5 Catalyst Characterization	22
3.6 Reactor System	22
3.7 Polymerization Procedure	23
3.8 Polymer Characterization	24
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Kinetic Rate Time Profiles	25
4.2 Effect of Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )	29
4.3 Effect of Trichloroethane ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ )	35
4.4 Effect of Benzylchloride ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ )	39
4.5 Effect of Activator Additionime	43
4.6 Effect of Type of Activator	46
4.7 Polymer Characterization	46
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations for Future Work	51
<b>REFERENCES</b>	52
<b>APPENDIX</b>	58
<b>CURRICULUM VITAE</b>	60

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Early discoveries of low pressure linear polyethylene	6
2.2	Early supported catalysts	6
2.3	Magnesium hydroxychloride supported catalysts	8
2.4	Magnesium alkoxide based catalysts	8
2.5	Magnesium chloride based catalysts	8



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The innovations in polyolefin technology	4
2.2 Effect of Al/Ti ratio on polymerization rate	10
2.3 Dependence of polymerization rate on Al/Ti ratio	11
2.4 Effect of temperature on polymerization rate	13
2.5 Titanium atom having an octahedral configuration	16
2.6 Proposed mechanism by Cossee	16
2.7 Molecular orbital overlap in the Cossee mechanism	17
2.8 Propose mechanism by Rodriguez and Van Looy	17
3.1 The schematic diagram of polymerization reactor system	23
4.1 Kinetic rate time profile	26
4.2 Effect of chloroform concentration on kinetic rate time profile	30
4.3 Effect of chloroform concentration on average polymerization rate	31
4.4 Effect of chloroform concentration on productivity	32
4.5 Effect of chloroform concentration on deactivation time and initial rate of polymerization	34
4.6 Effect of trichloethane concentration on kinetic rate time profile	36
4.7 Effect of trichloethane concentration on productivity	37
4.8 Effect of trichloethane concentration on deactivation time and initial rate of polymerization	38
4.9 Effect of benzylchloride concentration on kinetic rate time profile	40

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.10 Effect of benzylchloride concentration on productivity	40
4.11 Effect of benzylchloride concentration on deactivation time and initial rate of polymerization	42
4.12 Effect of time activator addition on kinetic rate time profile	44
4.13 Effect of time of activator addition on productivity	45
4.14 Effect of type of activator at optimum ratio on kinetic rate time profile	47
4.15 Effect of type of activator on productivity	48
4.16 Effect of chloroform concentration on molecular weight distribution of polyethylene	49