INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF HEXANE-SOLUBLE FRACTION OF POLYETHYLENE FORMED DURING SLURRY POLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH ZIEGLER-NATTA CATALYST

Mr. Chongkiat Visetjung

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 974-638-505-4

I18133770

Thesis Title	: Investigation of the Dependence of Hexane-soluble Fraction of Polyethylene Formed during Slurry Polymerization of Ethylene with Ziegler-Natta Catalyst
By	: Mr. Chongkiat Visetjung
Program	: Petrochemical Technology
Thesis Advisors	: Prof. Erdogan Gulari Prof. Somchai Osuwan 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

.....
(Prof. Erdogan Gulari)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

.....
(Dr. Suracha Udomsak)

.....
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

ABSTRACT

##961003 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Polymerization / Ziegler-Natta catalyst / Polyethylene

Chongkiat Visetjung : Investigation of the Dependence of Hexane-soluble Fraction of Polyethylene Formed during Slurry Polymerization of Ethylene with Ziegler-Natta Catalyst. Thesis Advisors : Prof. Erdogan Gulari, Prof. Somchai Osuwan and Dr.Suracha Udomsak, 38 pp. ISBN 974-638-505-4

The polymerization conditions affecting the amount of hexane-soluble fraction of polyethylene or low molecular weight polyethylene (LMWPE) which is the by-product of slurry polymerization process of ethylene with Ziegler-Natta catalyst have been investigated. The amount of LMWPE is in the range of 0.06-0.34 % by weight of high density polyethylene (HDPE) produced. The results show that agitator stirring speed, ratio of partial pressure of hydrogen to ethylene (H_2/C_2H_4) and temperature have a great effect on the amount of LMWPE. The amount of co-catalyst (Al/Ti ratio) and polymerization time seem not to affect significantly on the amount of LMWPE produced. The observed activation energies of HDPE and LMWPE are 3.5 and 19.87 kcal/mole respectively. The amount of LMWPE produced is greatly affected by temperature, especially above 80 ^{o}C.

บทคัดย่อ

จงเกียรติ วิเศษจัง : การศึกษาความสัมพันธ์ของโพลิเอททีลีนส่วนที่ละลายในเฮกเซนซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการโพลิเมอร์ไรซ์แบบแขวนลอยของเอททีลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์-แนตตา (Investigation of the Dependence of Hexane-soluble Fraction of Polyethylene Formed during Slurry Polymerization of Ethylene with Ziegler-Natta Catalyst) อ. ที่ปรึกษา ศ. ดร. เออโดแกน กูลารี่ (Prof. Erdogen Gulari) ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. สุรชา อุดมศักดิ์ 38 หน้า ISBN 974-638-505-4

การศึกษาสภาวะการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรซ์ที่ส่งผลต่อปริมาณการเกิดของโพลิเอททีลีนที่ละลายในเฮกเซน (โพลิเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการโพลิเมอร์ไรซ์เอททีลีนแบบแขวนลอย พบว่า โพลิเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีปริมาณ 0.06-0.34 % โดยน้ำหนักของโพลิเอททีลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผลิตได้ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อัตราเร็วของใบกวน อัตราส่วนของความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจนต่อก๊าซเอททีลีน และอุณหภูมิส่งผลกระทบอย่างมากต่อปริมาณของโพลิเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ส่วนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (อัลคิลอลูมินัม) และเวลาในการโพลิเมอร์ไรซ์ไม่ส่ง ผลกระทบมากนักต่อปริมาณของโพลีเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พลังงานกระตุ้นของโพลิเอททีลีนความหนาแน่นสูงและโพลิเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีค่าเท่ากับ 3.5 และ 19.87 กิโลแคลอรี/โมล ตามลำดับ อุณหภูมิจะส่งผลกระทบอย่างมากต่อปริมาณของโพลิเอททีลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 องศาเซลเซียส

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisors, Prof. Erdogen Gulari of the University of Michigan, Ann Arbor, and Prof. Somchai Osuwan of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their commitment, assistance and encouragement throughout the course of my work.

I would like to thank Cementhai Chemical Co., Ltd. for financial supporting and providing all of raw materials and apparatus. I also thank Dr. Suracha Udomsak of Thai Polyethylene Co., Ltd. who gave me a lot of suggestions and discussion on the thesis.

I appreciate all PPC staff, my colleagues at Thai Polyethylene Co., Ltd. and my friends for their willing cooperation. Finally, my special thanks are forwarded to my family whose love and understanding play the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	List of Figures	viii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	
	2.1 Synthesis and Structure of Catalyst	3
	2.2 Physicochemical Phenomena	4
	2.3 Mechanism and Kinetics of Polymerization	6
	2.4 Dependence of Polyethylene Properties and Polymerization Conditions	8
	2.5 Low Molecular Weight Polyethylene	8
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	
	3.1 Apparatus	10
	3.2 Raw Materials	10
	3.3 Polymerization Procedure	11
	3.4 Molecular Weight Determination	13
	3.5 Variables	13

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Effect of Agitator Stirring Speed 14

4.2 Effect of Partial Pressure of Hydrogen 14

4.3 Effect of Polymerization Temperature 17

4.4 Effect of Alkylaluminum Concentration 25

4.5 Effect of Polymerization Time 28

4.6 Effect of Molecular Weight of HDPE on the Amount of LMWPE 28

V CONCLUSIONS 33

REFERENCES 35

CURRICULUM VITAE 38

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The activation process: (A) reduction of $TiCl_4$ as as proposed by Kashiwa et.al. (1984); (B) alkylation reaction proposed by Chien et.al. (1985)	4
2.2	The multigrain model	5
2.3	Principle of two-phase transport theory (parallel and series)	6
2.4	The Cossee mechanism	7
3.1	Schematic diagram of polymerization reactor	12
4.1	Effect of the stirring speed on the polymerization rate	15
4.2	Effect of the stirring speed on the amount of HDPE and LMWPE produced	16
4.3	Effect of the ratio of partial pressure of hydrogen/ethylene on HDPE and LMWPE produced	18
4.4	Effect of H_2/C_2H_4 ratio on the molecular weight of HDPE	19
4.5	Effect of polymerization temperature on HDPE and LMWPE produced	20
4.6	Effect of polymerization temperature on molecular weight of HDPE	22
4.7	Arrhenius plot of the average polymerization rate of HDPE	23
4.8	Arrhenius plot of the average polymerization rate of LMWPE	24
4.9	Effect of Al/Ti ratio on HDPE and LMWPE produced	26
4.10	Effect of Al/Ti ratio on molecular weight of HDPE	27

FIGURE **PAGE**

4.11 Effect of polymerization time on HDPE and LMWPE produced 30

4.12 Effect of polymerization time on molecular weight of HDPE 31

4.13 The relationship between molecular weight of HDPE and the amount of LMWPE produced 32