การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้าง

นาย สกนธ์ ตันสุรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-170-300-7

PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR PRODUCING HIGH DENSITY POLYETHYLENE WITH BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

Mr. Sakont Tunsurat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2001

ISBN 974-170-300-7

Thesis Tittle	**PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR PRODUCING HIGH DENSITY POLYETHYLENE WITH BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION**
By	**Mr. Sakont Tunsurat**
Field of Study	**Petrochemistry and Polymer Science**
Thesis Advisor	**Associate Professor Supawan Tuntayanon, Ph.D.**

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master' s Degree

Deputy Dean of Administrative Affairs

.....Pipat Karntiang.....**Acting Dean, Faculty of Science**

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... **Chairman**

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... **Thesis Advisor**

(Associate Professor Supawan Tuntayanon, Ph.D.)

..... **Member**

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

T. Vitidsant

..... **Member**

(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri

..... **Member**

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

สกนธ์ ตันสุรัตน์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้าง (PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR PRODUCING HIGH DENSITY POLYETHYLENE WITH BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 107 หน้า, ISBN 974-170-300-7

การศึกษานี้ถูกแบ่งเป็น 4 ส่วน ส่วนที่ 1 เกี่ยวข้องกับการศึกษาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจากการทำปฏิกิริยาของไทเทเนียมเททราคลอไรด์และไดเอทอกซีแมกนีเซียมในแอลิแฟทิกไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาและอัตราเร็วของการกวนถูกปรับเปลี่ยน ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะละเอียดได้จากการทำปฏิกิริยาที่ 85 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราเร็วการกวนที่ 350 รอบต่อนาที การเติมแบบหยดของไทเทเนียมเททราคลอไรด์ใน 5 ชั่วโมงให้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการเติมแบบครั้งเดียว เห็นได้จากความสามารถในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่สูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยากับไทรเอทิลอะลูมิเนียม ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 0.5 ในส่วนที่ 2 ของการศึกษานี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำโดยการปรับเปลี่ยนปริมาณของไทเทเนียมเททราคลอไรด์ทำให้ได้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีปริมาณไทเทเนียมต่างๆ กัน ค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงซึ่งถูกเร่งปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวถูกตรวจสอบ ค่าดัชนีการไหลสูงที่สุดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงได้จากอัตราส่วนของไทเทเนียมเททราคลอไรด์และไดเอทอกซีแมกนีเซียมเท่ากับ 2.5 ส่วนที่ 3 เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยการใช้อัตราส่วนของไทเทเนียมเททราคลอไรด์และไดเอทอกซีแมกนีเซียมเท่ากับ 2.5 แต่ถูกล้างด้วยแอลิแฟทิกไฮโดรคาร์บอนและให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส ก่อนการล้างครั้งสุดท้าย พบว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีปริมาณไทเทเนียมมากกว่าตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการให้ความร้อน ปฏิกิริยาของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยากับไทรเอทิลอะลูมิเนียมที่ 120 องศาเซลเซียสให้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำที่สุด ส่วนสุดท้ายคือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างโดยการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาจากทั้งสองส่วนที่อัตราส่วนที่ต่างกัน พบว่าส่วนผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในอัตราส่วน 9:1 ให้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด

สาขาวิชา ..–..... ลายมือชื่อนิสิต .....สกนธ์ ตันสุรัตน์.....

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....ศุภวรรณ ตันตยานนท์.....

ปีการศึกษา 2544 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....–.....

4273411623: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Z/N CATALYST, BROAD MWD AND HDPE

SAKONT TUNSURAT: PREPARATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR PRODUCING HIGH DENSITY POLYETHYLENE WITH BROAD MOLECULARWEIGHT DISTRIBUTION. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPAWAN TUNTAYANON, Ph.D., 107 pp. ISBN 974-170-300-7

This study was divided into four parts. The first part involved the investigation on the optimum condition for preparing the catalyst support from the reaction of titanium tetrachloride and diethoxymagnesium in aliphatic hydrocarbons. The reaction temperature and stirring rate were varied. Fine catalyst support was resulted when the reaction was carried out at temperature 85 °C with stirring rate at 350 rpm. The addition of titanium tetrachloride dropwise in 5 hours gave better catalyst support than one portion addition as revealed by higher polymerization activity of its corresponding supported catalyst, obtained by reacting the catalyst support with triethylaluminium at the ratio of 1:0.5. The second part of this study was to prepare Z/N catalyst for producing low molecular weight HDPE. By variation of the amount of titanium tetrachloride, the catalyst supports with different titanium content were obtained. The melt flow index of HDPE catalyzed by each catalyst was determined. The highest melt flow index of HDPE was resulted when the ratio of titanium tetrachloride and diethoxymagnesium was 2.5. The third part was to prepare Z/N catalyst for producing high molecular weight HDPE. The preparation of this catalyst support was performed at the same condition for producing low molecular weight but it was washed 1-8 times with aliphatic hydrocarbon and then heated to 120 °C before the final washing. It was found that all catalyst supports contained more titanium content than the one without heating for all cases. Furthermore, the reaction of the catalyst support with triethylaluminium at 120 °C gave the Z/N catalyst for preparing of HDPE with the lowest melt flow index. The final part was to prepare Z/N catalyst for producing broad molecular weight HDPE by mixing both types Z/N catalyst at different ratios. It was found that the ratio of Z/N catalysts for producing low molecular weight HDPE and high molecular weight HDPE at 9:1 gave HDPE with highest molecular weight distribution.

Program ..... Student's signature .....

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature .....

Academic year 2001 Co-advisor's signature .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Associate Professor Dr. Supawan Tuntayanon, advisor, for encouragement during the research work and the thesis preparation. Sincere thank and gratification are going to Dr. Roman Strauss, Khun Sunchai Tongkum and Khun Sutheerawat Samingpry for valuable guidance and encouragement throughout the course of the research.

He is also grateful to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Tharapong Vitidsant and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for serving as chairperson and members of thesis committee, respectively.

In addition, he would like to thank the Research and Development Department, Thai Petrochemical Industry (Public) Co., Ltd. for the experience in laboratory. Without this opportunity, this thesis has never been completed.

Finally, he is grateful to his family for their encouragement, and support. Many thanks are going to friends and everyone who contributed suggestions and support during the course of research.

CONTENTS

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

LIST OF TABLES

TABLES **PAGE**

LIST OF TABLES (continued)

TABLES **PAGE**

LIST OF TABLES (continued)

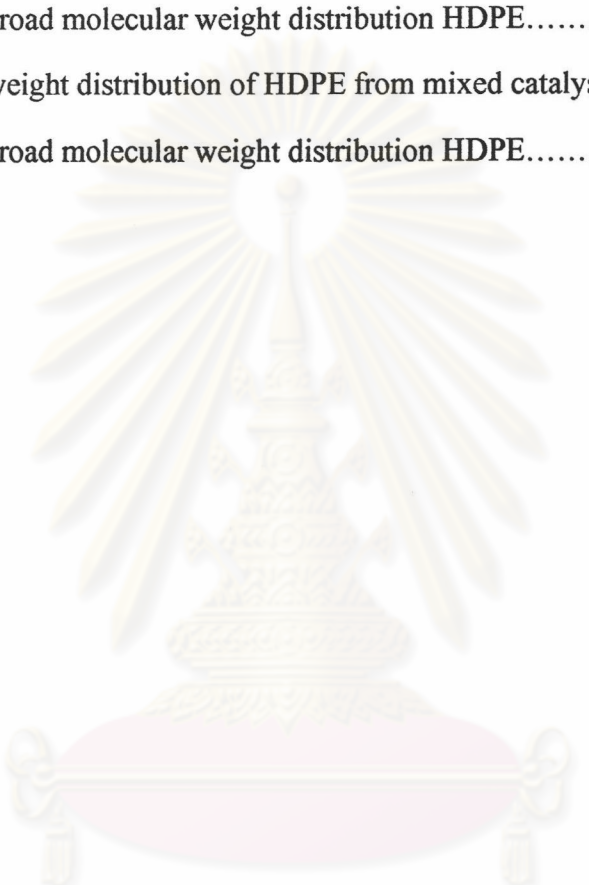
TABLES **PAGE**

LIST OF TABLES (continued)

TABLES **PAGE**

LIST OF TABLES (continued)

TABLES **PAGE**



LIST OF FIGURES

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

Cp	:	Cyclopentadienyl
CpZ	:	Cyclopentadienyl zirconocene
GPC	:	Gel permeation chromatography
HDPE	:	High density polyethylene
MAO	:	Methylaluminoxane
MFI	:	Melt flow index
MFR	:	Melt flow index ratio
Mt-C bond	:	Metal carbon bond
Mw	:	Molecular weight by weight
MWD	:	Molecular weight distribution
ODCB	:	Othodichlorobenzene
rpm	:	Revolution per minute
TEA	:	Triethylaluminium
THF	:	Tetrahydrofuran
Tm	:	Melting temperature
Z/N	:	Ziegler-Natta