ผลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาแบบตัวรองรับต่อไอโซแทกทิกซิตีของพอลิโพรพิลีน

นาย ยศธร ศักดิ์เดชยนต์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-914-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20503234

EFFECT OF EXTERNAL ELECTRON DONOR IN SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE

Mr. Yosatorn Sakdejayont

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-914-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effect of External Electron Donor in Supported Ziegler-Natta Catalyst on Isotacticity of Polypropylene
By	Mr. Yosatorn Sakdejayont
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.
Co-advisor	Varun Taepaisitphongse, Ph. D.

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

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

S. Phatanasri .....Chairman

(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)

Piy- Pras .....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

Varun Taepaisitphongse .....Thesis Co-Advisor

(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)

.....Member

(M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ยศธร ศักดิ์เดชยนต์ : ผลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาแบบตัวรองรับต่อไอโซแทกทิกซิตีของพอลิโพรพิลีน (EFFECT OF EXTERNAL ELECTRON DONOR IN SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE)

อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร. วรัญ แต้ไพสิฐพงษ์ , 150 หน้า. ISBN 974-634-914-7

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวผสมของโพรพิลีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมินัมบนตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของการเติมสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่อการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน ภาวะเหมาะสมที่ทำให้ได้ความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนโดยโมลของอลูมินัมต่อไททาเนียมเท่ากับ 170 ที่ความดันโพรพิลีนเท่ากับ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจนมีผลในการเพิ่มความว่องไวที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโพรพิลีนเท่ากับ 0.1 สารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกที่ใช้ในการศึกษานี้คือ เตตระเอทอกซีไซเลน เมทิลไตรเอทอกซีไซเลน ไดเมทิลไดเอทอกซีไซเลน ไตรเมทิลเอทอกซีไซเลน และฟีนิลไตรเอทอกซีไซเลน โดยใช้ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 0.05 จากการศึกษาได้พบว่าจำนวนหมู่อัลคอกซีในสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกมีผลต่อความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าปริมาณไอโซแทกทิกของพอลิโพรพิลีน และไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนให้ค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด การศึกษาเพิ่มเติมโดยการแปรค่าความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนพบว่าค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าปริมาณไอโซแทกทิกของพอลิโพรพิลีนที่สังเคราะห์ลดลงที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนสูงซึ่งบ่งบอกว่าที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนสูงลดความว่องไวของตำแหน่งอะแทกทิกและตำแหน่งไอโซแทกทิกของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมินัมบนตัวรองรับมีค่าความว่องไวและค่าไอโซแทกทิกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของโพรพิลีน

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C717230 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD : ZIEGLER-NATTA / SUPPORTED CATALYST / POLYPROPYLENE / EXTERNAL ELECTRON DONOR

YOSATORN SAKDEJAYONT : EFFECT OF EXTERNAL ELECTRON DONOR IN SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST ON ISOTACTICITY OF POLYPROPYLENE. THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., CO-ADVISOR VARUN TAEPAISITPHONGSE, Ph.D. 150 pp. ISBN 974-634-914-7

The slurry polymerization of propylene with $TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst system on $MgCl_2$ support was investigated to study the effect of addition of External Electron Donor (EED) to polypropylene synthesis. The highest catalytic activity of the conventional catalyst occurred at the suitable conditions of Al/Ti molar ratio of 170, at propylene pressure of 100 psi, and at the temperature of 90 ^oC. Hydrogen had an effect on an increase of catalyst activity at H_2/propylene ratio of 0.1, EEDs that were used in this study were Tetraethoxysilane (TES), Methyltriethoxysilane (MTES), Dimethyldiethoxysilane (DMDES), Trimethylethoxysilane (TMES), and Phenyltriethoxysilane (PTES) at molar ratio of EED/Ti of 0.05. It was found that the number of alkoxy groups in external electron donor had an effect on catalyst activity and isotacticity of polypropylene and that TMES showed the highest catalytic activity. However, at high concentration of TMES, both of the catalytic activity of catalyst system and isotacticity of the synthesized polypropylene decreased. It indicated that TMES deactivated the atactic and isotactic sites of catalyst. The supported $TiCl_4$-$AlEt_3$ catalyst showed higher activity and isotacticity than the unsupported catalyst in polymerization of propylene.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, his advisor, for his supervision and valuable guidance of this study, and to Dr. Varun Taepaisitphongse, his co-advisor, for the valuable advice. He is also grateful to Dr. Suphot Phatanasri and Dr. M.L. Supakanok Thongyai as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Thanks for the financial support are due to the Natational Science and Technology Development Agency (NSTDA), Department of Chemicial Engineering and Graduate School, Chulalongkorn University.

Sincere thanks to Mr. Chalongchai Banglap for his advice, Bangkok Polyethylene Co. Ltd. for chemical supply and all people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to his parents, who generously supported and encouraged him through the years spent on this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) i
ABSTRACT (IN ENGLISH) ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....iii
LIST OF TABLES.....vi
LIST OF FIGURES vii
CHAPTER
I INTRODUCTION.....1
1.1 The Objectives of the Thesis 3
1.2 The Scope of the Thesis 4
II LITERATURE REVIEW 6
III THEORY.....17
3.1 Definition of Ziegler-Natta catalyst.....19
3.2 Polymer Structure.....20
3.3 Mechanism of Propylene Polymerization.....25
3.4 Termination and Chain Transfer.....41
3.5 Modification of Ziegler-Natta Catalysts by Third Components.....47
3.6 Supported Ziegler-Natta Catalysts.....60
IV EXPERIMENT.....74
4.1 Chemicals.....74
4.2 Equipment.....76
4.3 Catalyst Preparation Procedure.....80
4.4 Polymerization Procedure.....81
4.5 Characterization of the Polypropylene Products.....84

CONTENTS (continued)

PAGE

V RESULTS & DISCUSSIONS....99
5.1 Effect of Al/Tiatio....99
5.2 Effect of Hydrogen Ratio....103
5.3 Effect of Total pressure....106
5.4 Effect of Temperature....109
5.5 Effect of External Electron Donor....112
5.6 Characterization of Polypropylene....123
VI CONCLUSION & RECOMMENDATION....127
6.1 Conclusion....127
6.2 Recommendation....128
REFERENCES....129
VITA....138

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

1.1 Physical Properties of Isotactic, Syndiotactic, Atactic Polypropylene.....2

3.1 Catalyst Based on Reaction Product of Surface Hydroxyl-containing Compounds with Transition Metal Compounds.....62

3.2 Selected Catalyst Based on Reaction Products of Magnesium Alkoxides with Transition Metal Compounds.....64

3.3 Some Selected Magnesium Chloride Catalysts.....67

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Planar representation of chains of polypropylene	23
3.2	Chain models of helices of isotactic and syndiotactic	24
3.3	Scheme of polymerization of vinyl monomers under formation of isotactic polypropylene	27
3.4	Three proposed mono-and bi-metalic active centers	28
3.5	Cossee's monometallic mechanism for stereospecific polymerization	30
3.6	De Brujin's mechanism	31
3.7	Rodriquez and van Looy's mechanism	32
3.8	Natta's mechanism	33
3.9	Patat-Sinn's mechanism	34
3.10	Friendlander and Oita's radical mechanism where initiation is effected by the transfer of an electron from the transition metal to the olefin	36
3.11	Topchiev and Krentsel's radical mechanism	37
3.12	Duck's mechanism	38
3.13	Van Helden and Kooyman's mechanism	39
3.14	Gilchrist's anionic mechanism	40
3.15	Assumption(1) the change of propagation rate constant by electron donor	47
3.16	Assumption (2) the change of the number of active center by electron donor	48
3.17	Influence of milling on magnesium chloride	69
3.18	$MgCl_2$ crystalline	69

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.1 Glove bag set....86
4.2 Glass mill pot....87
4.3 Catalyst preparation bottle....88
4.4 Polymerization equipment....89
4.5 Polymerization Reactor....90
4.6 Adjustable speed motor controller....91
4.7 Automatic temperature controller....92
4.8 Cooling system....93
4.9 Gas contribution system....94
4.10 Catalyst feeding unit....95
4.11 B.E.T surface area....96
4.12 Soxhlet-type extractor....97
4.10 Scanning electron microscope....98

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

5.1a Effect of Al/Ti ratio on catalyst activity of supported catalyst....101

5.1b Effect of Al/Ti ratio on catalyst activity of unsupported catalyst....102

5.2 Catalyst activity at various ratios of hydrogen/ propylene 105

5.3 Effect of total pressure on catalyst activity....108

5.4 Effect of temperature on catalyst activity....111

5.5 Alkylalkoxysilane studied in this experiment....113

5.6 Dimer of $AlEt_3$....113

5.7a Effect of external electron donors on activity of supported catalyst....117

5.7b Effect of external electron donors on activity of unsupported catalyst....118

5.8 Effect of external electron donor on catalyst isotacticity..119

5.9 Relationship between activity and isotacticity of various electron donors....120

5.10 Effect of TMES/Al mole ratio on catalyst activity....121

5.11 Effect of TMES/Al mole ratio on catalyst isotacticity....122

5.11 Scanning electron micrograph of polypropylene without external electron donor....124

5.12 Scanning electron micrograph of polypropylene at TMES/Al mole ratio of 0.1....125

5.13 Scanning electron micrograph of polypropylene at TMES/Al mole ratio of 0.2....126