

ผลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกในตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตดาแบบตัวรองรับ

ต่อไอโซแทกทิกซิตีของพอลิพรพิลีน

นาย ยศธร สักดีเดชยนต์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-914-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**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

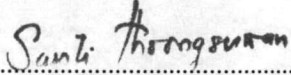
1996

ISBN 974-634-914-7

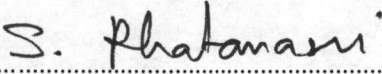
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

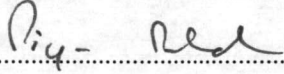
Thesis Title Effect of External Electron Donor in Supported Ziegler-Natta Catalyst on
Isotacticity of Polypropylene
By Mr. Yosatorn Sakdejayont
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.
Co-advisor Varun Taepaisitphongse, Ph. D.

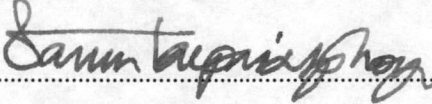
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Master's Degree

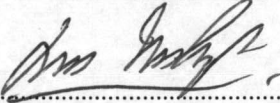

..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Suphot Phatanasri, Dr. Eng.)


.....Thesis Advisor
(Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.)


.....Thesis Co-Advisor
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)


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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

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

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

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวผสมของโพรพิลีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมิเนียมบนตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของการเติมสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่อการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน ภาวะเหมาะสมที่ทำให้ได้ความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วน โดย โมลของอลูมิเนียมต่อไททานเนียมเท่ากับ 170 ที่ความดันโพรพิลีนเท่ากับ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ไฮโดรเจนมีผลในการเพิ่มความว่องไวที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อโพรพิลีนเท่ากับ 0.1 สารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกที่ใช้ในการศึกษานี้คือ เตตระเอทอกซีไซเลน เมทิลไตรเอทอกซีไซเลน ไดเมทิลไดเอทอกซีไซเลน ไตรเมทิลเอทอกซีไซเลน และฟีนิลไตรเอทอกซีไซเลน โดยใช้ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่ออลูมิเนียมเท่ากับ 0.05 จากการศึกษาได้พบว่าจำนวนหมู่อัลคอกซีในสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกมีผลต่อความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าปริมาตรไอโซแทกติกของพอลิโพรพิลีน และไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนให้ค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด การศึกษาเพิ่มเติมโดยการแปรค่าความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนพบว่าค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าปริมาตรไอโซแทกติกของพอลิโพรพิลีนที่สังเคราะห์ลดลงที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนสูงซึ่งบ่งบอกว่าที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซีไซเลนสูงลดความว่องไวของตำแหน่งอะแทกติกและตำแหน่งไอโซแทกติกของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาไททานเนียมเตตราคลอไรด์-ไตรเอทิลอลูมิเนียมบนตัวรองรับมีค่าความว่องไวและค่าไอโซแทกติกสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของโพรพิลีน

ภาควิชา วิศวกรรม เคมี
สาขาวิชา วิศวกรรม เคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

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 °C. 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..... วิศวกรรม เคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรม เคมี

ปีการศึกษา..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต..... *Yosatorn Sakdejayont*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Piyasan Praserttham*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Varun Taepaisitphongse*

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserttham, 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 National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Department of Chemical 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