

**ETHYLENE POLYMERIZATION USING METALLOCENE  
CATALYSTS: COCATALYST SYSTEMS**



Mr. Chalermphol Wongdithnan

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

1999

ISBN 974-331-888-7

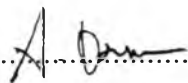
I 19.58460X

26 พ.ค. 2547

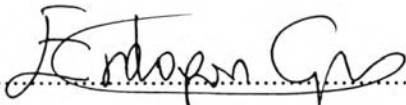
**Thesis Title** : Ethylene Polymerization Using Metallocene Catalysts:  
Cocatalyst Systems  
**By** : Mr. Chalermphol Wongdithnan  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. Erdogan Gulari  
Dr. Nantaya Yanumet  
Prof. Pramote Chaiyavech

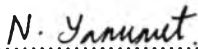
---

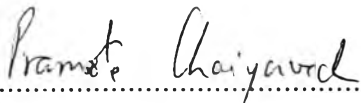
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

  
.....  
(Dr. Nantaya Yanumet)

  
.....  
(Prof. Pramote Chaiyavech)

**ABSTRACT**

##971002 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Metallocene catalyst/Ethylene polymerization/  
Zriconocene dichloride/Tris(pentafluorophenyl)borane  
Chalermphol Wongdithnan: Ethylene Polymerization

Using Metallocene Catalysts: Cocatalyst Systems. Thesis Advisors : Prof.  
Erdogan Gulari, Dr. Nantaya Yanumet, and Prof. Pramote Chaiyavech 55 pp  
ISBN 974-331-888-7

Ethylene polymerization by bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ )-tris(pentafluorophenyl) borane ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) catalyst with trimethylaluminum (TMA) has been investigated. The cationic-like active species is formed in the ternary systems of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , TMA, and  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . The results show that the productivity and catalytic activity of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  and  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TMA}$  are negligible when compared with  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{TMA}$  system. The concentration of TMA in the reaction system plays a key role in the catalyst activity. Increasing  $[\text{Zr}]$  leads to increase in the productivity and the catalyst activity. Furthermore, the order of catalyst injection into the reactor also affects the productivity and activity of the polymerization reaction.

## บทคัดย่อ

เฉลิมพล วงศ์ศิษฐานันท์: การเกิดพอลิเมอร์ของเอทิลีนโดยใช้เมทาลโลซีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา: ระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Ethylene Polymerization Using Metallocene Catalysts: Cocatalyst Systems.) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. เออร์โดแกน กุลาริ, ดร. นันทยา ยานูเมศ และ ศ. ปราโมทย์ ไชยเวช 55 หน้า ISBN 974-331-888-7

งานวิจัยนี้ศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ของเอทิลีนโดยใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วย บิสไซโครเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ และ ทริสเพนตะฟลูออโรฟีนิลโบเรน กับ ไตรเมททิลอะลูมิเนียม สารประกอบวอกเซียมซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงจะเกิดขึ้นในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยสารทั้ง 3 ชนิดนี้ จากผลการทดลองพบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย บิสไซโครเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์/ทริสเพนตะฟลูออโรฟีนิลโบเรน หรือ บิสไซโครเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์/ไตรเมททิลอะลูมิเนียม มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและผลผลิตน้อยกว่าเมื่อเทียบกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยบิสไซโครเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์/ทริสเพนตะฟลูออโรฟีนิลโบเรน/ไตรเมททิลอะลูมิเนียม ปริมาณไตรเมททิลอะลูมิเนียมในระบบการเกิดปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มขึ้นของปริมาณเซอร์โคเนียมทำให้ผลผลิตและความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นลำดับในการฉีดตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าในหม้อปฏิกิริยาก็มีผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและผลผลิตของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ด้วย

## ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my sincere gratitude to Prof. Erdogan Gulari, Dr. Nantaya Yanumet, and Prof. Pramote Chaiyavech, for their guidance and encouragement during the course of this work. Working with Prof. Erdogan Gulari has been both an education and a pleasure.

I am greatly indebted to the National Petrochemical Public Company Limited for financial support and chemicals donated for my research work.

Special thanks go to Prof. G.L. Rempel and Asst. Professor Joao B.P. Soares at the University of Waterloo, Prof. Raul Quijada at Universidad de Chile, Prof. Peter J.T. Tait at UMIST, and Prof. Walter Kaminsky at University of Hamburg, for their kindness in giving me useful information and many recommendations.

I would like to sincerely thank Thai Polyethylene Company Limited, especially Mr. Chongkiat Visetjung and Mr. Sawad Wongprechasawad, and Chemical Engineering Department, Chulalongkorn University, for their helpfulness, encouragement, friendship, recommendations, and chemicals donated for my thesis.

Special thanks are also due to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff.

Finally, I would like to thank my friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I am also greatly indebted to my parents and my family for their support, understanding and patience during this pursuit.

## TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	
<b>LITERATURE SURVEY</b>	<b>4</b>
2.1 Ziegler-Natta Catalysts	4
2.2 Homogeneous Metallocene Catalysts	5
2.2.1 Introduction	5
2.2.2 History	7
2.3 Metallocene Catalyst Systems	9
2.3.1 Metallocene catalyst systems containing aluminoxane compounds	10
2.3.1.1 Structure and role of methylaluminoxane (MAO)	11
2.3.2 Metallocene catalyst systems containing nonaluminoxane compounds	13

CHAPTER	PAGE
2.4 Polymerization Mechanism	15
2.4.1 Catalyst forming reactions	16
2.4.2 Catalyst deactivation reactions	17
2.5 Tris(pentafluorophenyl)borane, B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	19
2.5.1 Properties	19
2.5.2 Reaction of B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> with zirconium alkyls	21
<b>III      EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
3.1 Materials	23
3.1.1 Catalyst	23
3.1.2 Cocatalyst	23
3.1.3 Monomer	23
3.1.4 Solvent	24
3.2 Equipment	25
3.2.1 The constant pressure reactor system	25
3.2.2 The glove-box	25
3.3 Methodology	25
3.3.1 Ethylene polymerization	25
<b>IV      RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>28</b>
4.1 Ethylene Homopolymerization with TMA/ Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Catalyst Systems	28
4.1.1 Comparison of different cocatalyst systems	28
4.1.2 Effect of zirconocene concentration at constant [Al]/[Zr] ratio	30

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	4.1.3 Effect of varying [Al]/[Zr] ratio at constant [Zr]	32
	4.1.4 Effect of prealkylating the zirconocene catalyst with TMA	33
	4.1.5 Effect of preactivating the zirconocene catalyst at constant [Zr]	35
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	37
	<b>REFERENCES</b>	38
	<b>APPENDIX</b>	43
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	55



**LIST OF TABLES**

TABLE		PAGE
2.1	Chronology of development in Ziegler–Natta catalysts.	6
2.2	Monomer that can be polymerized with metallocene catalysts.	8
2.3	Representation examples of metallocenes.	10
2.4	Metallocene catalyst systems.	12
3.1	Reagents used in experiments.	24
4.1	Ethylene polymerization with different cocatalyst systems.	29
4.2	Ethylene polymerization with varying [Zr].	31
4.3	Ethylene polymerization with varying [Al]/[Zr] ratio.	32
4.4	Ethylene polymerization with prealkylated zirconocene.	34
4.5	Ethylene polymerization with preactivated zirconocene.	35
A.1	Mass flow meter calibration at temperature of 20 °C and pressure of 2 atm.	43
A.2	Ethylene consumption of different cocatalyst systems.	45
A.3	Ethylene consumption at varying [Zr].	47
A.4	Ethylene consumption at varying [Al]/[Zr] ratio.	49
A.5	Ethylene consumption of prealkylated zirconocene.	51
A.6	Ethylene consumption of prealkylated and preactivated zirconocene.	53

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Single-site versus multisite catalysts.	7
2.2	Linear and cyclic structures for methylaluminumoxane.	13
2.3	Different structures of aluminumoxane.	14
2.4	The Cossee–Arman polymerization mechanism for metallocenes.	16
2.5	Reaction of active species on interaction of a metallocene and excess MAO.	18
2.6	Formation of active species on interaction of a metallocene and excess MAO.	18
2.7	Examples of cationic metallocene inactive species.	20
3.1	Structure of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (a) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (b).	23
3.2	Schematic of experimental polymerization setup.	27
4.1	The dependence of activity on catalyst systems.	30
4.2	The dependence of activity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TMA}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ system on $[\text{Zr}]$ .	31
4.3	The dependence of activity of $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TMA}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ system on $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ .	33
4.4	Comparison of rate curves with different $[\text{Al}]$ in prealkylating of zirconocene dichloride.	34
4.5	Comparison of rate curves between prealkylated and preactivated zirconocene dichloride.	36
A.1	Calibration curve of mass flow meter.	44