

ตัวเร่งปฏิกิริยา เมทัล โลซีน-เมทิลอะลูมิเนียมออกแซนสำหรับโพลีเมอไรเซชันของเอทิลีน

นายชัยวัฒน์ พรชัยจรูญศักดิ์

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-919-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20508797

**A METALLOCENE-METHYLALUMINOXANE CATALYST FOR ETHYLENE  
POLYMERIZATION**

**Mr. Chaiwat Pornchaijaroonsak**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Graduate School  
Chulalongkorn University  
1995  
ISBN 974-632-919-7**



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ชยวัฒน์ พรชัยจรูญศักดิ์ : ตัวเร่งปฏิกิริยา เมทัลโลซีน-เมทิลอะลูมิเนียมออกแซนสำหรับโพลีเอทิลีนของเอทิลีน  
(A METALLOCENE-METHYLALUMINOXANE CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION)

อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม,

อ. ที่ปรึกษาพร้อม : อ. ดร. มล. ศุภกนก ทองใหญ่, 117 หน้า. ISBN 974-632-919-7

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-นัตตา ในระบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของเอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมจาก บิสไซโคลเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ ร่วมกับอะลูมิเนียมออกแซนในตัวทำละลาย โทลูอีน ได้ทำการศึกษาผลของค่าความดันย่อยของเอทิลีน อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ อัตราส่วนเชิงโมลของ อะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ต่อพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน-เมทิลอะลูมิเนียมออกแซน ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมที่ 4400 อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ที่ 55 องศาเซลเซียส ความดันย่อยของเอทิลีนที่ 40 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ร่วมกับ เมทิลอะลูมิเนียมออกแซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม การใช้เมทิลอะลูมิเนียมออกแซนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมจะให้ความว่องไวต่อการเกิดพอลิเอทิลีนสูงกว่าการใช้เอทิลอะลูมิเนียมออกแซน พอลิเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนในระบบเอกพันธ์ ถูกวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี .....

สาขาวิชา .....

ปีการศึกษา ..... 2538 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... ชยวัฒน์ พรชัยจรูญศักดิ์ .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... ปิยะสาร .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม ..... มล. ศุภกนก .....

# # C516823 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING  
KEY WORD: ZIEGLER-NATTA CATALYST / METALLOCENE / ETHYLENE POLYMERIZATION  
CHAIWAT PORNCHAIJAROONSAK : A METALLOCENE-METHYLALUMINOXANE CATALYST  
FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, THESIS ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM,  
Dr. Ing., THESIS CO-ADVISOR : M.L. SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D. 117 pp.  
ISBN 974-632-919-7

Homogeneous polymerization of ethylene was investigated on soluble metallocene Ziegler-Natta catalyst. The catalyst was prepared from bis-(cyclopentadienyl)-zirconium dichloride, in conjunction with methylaluminoxane in toluene solution. The effects of such parameters as ethylene partial pressure, polymerization temperature, mole ratio of Al/Zr, and types of cocatalyst on the behavior of metallocene-methylaluminoxane were investigated. The catalytic activity and polymerization rate were the highest at Al/Zr mole ratio of 4400, polymerization temperature of 55 °C, ethylene partial pressure of 40 psi and using methylaluminoxane as cocatalyst. Methylaluminoxane as cocatalyst can polymerize ethylene much higher than ethylaluminoxane did. The polymer obtained from soluble metallocene catalyst was characterized for physical and chemical properties.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....

ปีการศึกษา.....2538.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*ชวรินทร์ พินิจนรินทร์*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Dr. Piyasan Praserttham*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....*M.L. Supakanok Thongyai*.....

## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his sincere gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertthdam, his advisor, for his guidance, value help and supervision during this study. He also express his special thank to Dr. M.L. Supakanok Thongyai, his co-advisor, for invaluable advice and guidance throughout his research work. In addition, he is also grateful to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh and Dr. Suphot Phatanasri for serving as chairman and member of the thesis committee, respectively.

His sincere thanks are given to Bangkok polyethylene Co. Ltd., for his generous financial support, Dr. Suphot Phatanasri for providing the articles and chemicals from Japan. He is thankful to Mr. Satit Piyanalimart, Miss Jiraporn Wutichaipadit, and the other people at Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering for their assistance.

Finally, he would like to dedicate this thesis to his parents, who generously support and encourage him through the years spent on this research.

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT ( IN ENGLISH ).....	i
ABSTRACT ( IN THAI ).....	ii
ACKNOWLEDGMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES.....	vii
CHAPTER.....	1
I. INTRODUCTION.....	1
1.1 The Objective of the Thesis.....	2
1.2 The Scope of the Thesis.....	3
II. LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Historical Origins of Ziegler-Natta Catalyst.....	5
2.2 Related Paper.....	9
III. THEORY.....	19
3.1 Introduction.....	19
3.2 Definition of the Ziegler-Natta Catalyst.....	20
3.3 Factors Determining Catalytic Behavior.....	20
3.4 Mechanisms of Ziegler-Natta Polymerization.....	28
3.5 Chain termination.....	42
3.6 Polymerization Catalyst.....	45
3.7 Polymerization Growth sites and Active Center Models.....	51
3.8 Polymerization Process.....	60

VI. EXPERIMENT.....	67
4.1 Chemical.....	67
4.2 Equipment.....	68
4.3 Characterization Instruments.....	70
4.4 Procedure.....	70
4.5 Polymerization.....	72
4.6 Characterization of the Polyethylene Products.....	74
V. RESULTS AND DISCUSSIONS.....	81
5.1 The Effect of Catalyst Ratio.....	81
5.2 The Effect of Ethylene partial Pressure.....	88
5.3 The Effect of Temperature.....	91
5.4 The Effect of Cocatalyst.....	95
5.5 Characterization of Polyethylene.....	101
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	107
REFERENCES.....	109
VITA.....	117



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Group of Metal Alkyl.....	21
3.2 ligands of Transition metal.....	24
3.3 Preparation of the $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , and $\delta$ crystalline modification of TiCl <sub>3</sub> and TiCl <sub>3</sub> ·AlCl <sub>3</sub> .....	27
5.1 Identification of IR spectrum PE (MAO as cocatalyst).....	101
5.2 Identification of IR spectrum PE (EAO as cocatalyst).....	102
5.3 Effect of Temperature on $\bar{M}_v$ .....	103

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Crystal - crystal transformation.....	28
3.2 Friendlander and Oita's radical mechanism.....	30
3.3 Molecular orbital overlap in the Cossee mechanism.....	39
3.4 Geometry of the active center in the Cossee-Alrman.....	52
3.5 Model of active center according Kissin and Chirkov. R = alkyl.....	53
3.6 Active center described by Fuji.....	54
3.7 Structure Active centers proposed by Doi.....	57
3.8 Philips loop reactor.....	61
3.9 DuPont solution process.....	63
3.10 Union Carbide gas phase process.....	64
3.11 BP gas phase process.....	65
3.12 BASF gas phase process.....	66
3.13 Amoco gas phase process.....	66
4.1 Cooling system.....	76
4.2 Ubbelohde viscometer.....	77
4.3 Scanning Microscope.....	78
4.4 Ion sputtering device.....	79
4.5 Infrared spectrum of high density polyethylene.....	80
5.1 Ethylene Consumption versus Polymerization time curve at various Al/Zr mole ratios.....	86

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
5.2 Activity versus Al/Zr mole ratio.....	87
5.3 Ethylene Consumption versus Polymerization time curve at various Partial pressure of ethylene.....	89
5.4 Activity versus Partial pressure of ethylene.....	90
5.5 Ethylene Consumption versus Polymerization time curve at various Temperature.....	93
5.6 Activity versus Temperature.....	94
5.7 Ethylene Consumption versus Polymerization time curve at various Cocatalyst.....	98
5.8 Activity versus Cocatalyst.....	99
5.9 Activity versus Concentration of $Cp_2ZrCl_2$ .....	100
5.10 Scanning electron micrograph of polyethylene.....	104
5.11 Infrared spectrum of polyethylene from MAO as cocatalyst.....	105
5.12 Infrared spectrum of polyethylene from EAO as cocatalyst.....	106