

การดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-นาคตาสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันของโพรพิลีน
ด้วยสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์

นาย กิตติ ตั้งจิตเอื้อบุญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**MODIFICATION OF ZIEGLER–NATTA CATALYSTS FOR PROPYLENE
POLYMERIZATION WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS**

Mr. Kittitangjituabun

**A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Chemical Engineering**

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

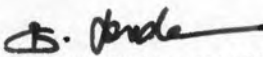
Academic year 2007

Copyright of Chulalongkorn University


501485

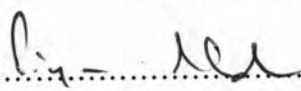
Thesis Title	MODIFICATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS
By	Mr. Kitti Tangjituabun
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.
Thesis Co-advisor	Professor Minoru Terano, D.Eng.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

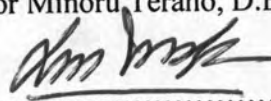

.....Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerthirunwong, Dr.Ing.)

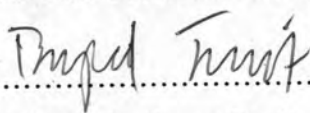
THESIS COMMITTEE

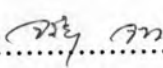

.....Chairman
(Associate Professor Ura Panchareon, D.Eng.Sc.)


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


.....Thesis Co-advisor
(Professor Minoru Terano, D.Eng.)


.....Member
(Associate Professor ML. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)


.....External Member
(Chariya Chao, D.Eng.)

กิตติ ตั้งจิตเอื้อบุญ : การดัดแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันของโพรพิลีนด้วยสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์. (MODIFICATION OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION WITH ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. มิโนรุ เทอราโน, 117 หน้า

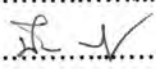
งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลการเติมแคลเซียมออกไซด์ลงในโพรพิลีนพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดมีสายป้อนแก๊สเข้าสายเดียว ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมสามารถเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตาแต่ก็ทำให้ค่าไอโซแทคติกซิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงต้นและยังยับยั้งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิในการหลอมเหลว ค่าความเป็นผลึกและสัญญาณของพอลิโพรพิลีนที่สังเคราะห์ได้ ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance) แสดงให้เห็นถึงการลดลงของเลขออกซิเดชันของอนุภาคไทเทเนียมทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวต่อพอลิเมอร์ไรเซชันมากขึ้น นอกจากนี้การศึกษาการเติมซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารประกอบอะลูมิเนียมออกเซนยังส่งผลในทางเดียวกันกับแคลเซียมออกไซด์คือช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ต่างกันที่ไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ลำดับของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแสดงได้ดังนี้ dried-modified methylaluminoxane (dMMAO)/SiO₂ > methylaluminoxane (MAO/SiO₂) > modified methylaluminoxane (MMAO/SiO₂) > SiO₂-free > SiO₂ ทั้งนี้หากอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบอะลูมิเนียมออกเซนและตัวรองรับซิลิกาแข็งแรงมากก็จะส่งผลให้ความว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง โครงสร้างระดับไมครอนของโพลีเมอร์ช่วยสะท้อนให้เห็นว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มขึ้นนั้นเกิดจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนอนุภาคไทเทเนียมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้งานวิจัยยังมุ่งศึกษาการเข้าทำลายตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของตัวจ่ายอิเล็กตรอนโดยใช้สารเคมีขนาดเล็กที่มีโครงสร้างต่างกัน เมทานอลมีความสามารถในการทำลายตำแหน่งว่องไวต่อปฏิกิริยาได้ดีที่สุด รองลงมาคืออะซิโตนและเอทิลอะซิเตตตามลำดับ การศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหยุดไหล (Stopped-flow technique) บ่งชี้ว่าความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ลดลงนั้นเกิดจากการลดลงของจำนวนตำแหน่งว่องไวในปฏิกิริยาในขณะที่ค่าไอโซแทคซิตีเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2550.....

ลายมือชื่อนิสิต..... กิตติ ตั้งจิตเอื้อบุญ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... M. Terano

4771804721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : ZIEGLER-NATTA / PROPYLENE POLYMERIZATION /
CALCIUM OXIDE / POISONING MATERIALS

KITTI TANGJITUABUN : MODIFICATION OF ZIEGLER-NATTA
CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION WITH ORGANIC
AND INORGANIC COMPOUNDS. THESIS ADVISOR : PROFESSOR
PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., THESIS COADVISOR :
PROFESSOR MINORU TERANO, D.Eng., 117 pp.

Propylene polymerizations were carried out with the direct addition of CaO in a semibatch type reactor. A certain amount of CaO enhanced the activity of Ziegler-Natta catalyst, but decreased isotacticity. The results indicated that CaO accelerated the initial polymerization rates and improved catalyst against deactivation without effects on melting point, crystallinity and morphology of the polypropylene obtained. The electron spin resonance (ESR) results revealed that CaO facilitated the reduction of Ti^{4+} species to lower valence active Ti species. In a similar way, the addition of the SiO_2 -supported MAOs moderately increased the activity of Ziegler-Natta catalyst, but unchanged the properties of the polypropylene produced. Catalyst activity was improved in the order of dried-modified methylaluminoxane (dMMAO)/ SiO_2 > methylaluminoxane (MAO/ SiO_2) > modified methylaluminoxane (MMAO/ SiO_2) > SiO_2 -free > SiO_2 . However, the stronger interaction between the MAOs and SiO_2 support caused a decrease in polymerization activity. The observed polymer microstructure reflected an increase of active site concentrations rather than the increased propagation rate constant. The effect of the chemically different poisoning materials on the activity and isospecificity of the catalyst has also been investigated. The variations in deactivation power were listed as follows: methanol > acetone > ethylacetate. Addition of the poisoning materials caused decrease in the activity through the reduction of the number of active centers which was confirmed by a kinetic analysis with the stopped-flow method, whereas the catalyst isospecificity was hardly affected by these materials.

Department.....Chemical Engineering

Field of Study..Chemical Engineering.....

Academic year.....2007.....

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to express my most sincere thanks to my advisor, Professor Piyasan Praserttham, for his great guidance and support. I really appreciate the opportunities given to me to work freely in the Ziegler-Natta and Metallocene group. I am most deeply indebted to Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit for his continuous support and encouragement over the years. I would also like to thank Associate Professor ML. Supakanok Thongyai for the fruitful ideas and valuable discussions we have shared during this work. Special thanks belong to Assistant Professor Montree Wongsri and Dr. Chariya Chao for kindly serving as my committee members.

I wish to express my warmest thanks to Professor Minoru Terano for a great opportunity and experience to carry out research work at Japan Advanced Institute of Science and Technology. Sincere thanks are given to Professor Boping Liu and Dr. Toshiaki Taniike for the invaluable guidance concerning the stopped-flow technique. I owe special thanks to the whole students of Terano laboratory for the warm welcome, supports and wonderful times we have had during my stay.

I am grateful to all former and current students for making the laboratory such an agreeable workplace. I would like to acknowledge my friends for the good spirit shared especially Mr. Sataporn Kamhom. Their friendship encouraged me to overcome many difficulties. Thanks also to Ms. Pramrutai Kruachot for her kind help in diverse matters and my dearest thanks to Miss Tarisara Tankim for all her supports and inspirations.

The financial support from the Thailand Research Fund (TRF), Royal Golden Jubilee program and Commission on Higher Education is gratefully acknowledged.

Finally, I would like to dedicate this dissertation to my family for their edification, support and endless love. Without them, I would not have been the person I am and certainly this work would never have reached completion.

CONTENTS

	page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS.....	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Introduction.....	4
2.2 History and Development of Stereospecific Catalysts.....	4
2.2.1 First Generation Catalysts.....	5
2.2.2 Second Generation Catalysts.....	6
2.2.3 Third Generation Catalysts.....	6
2.2.4 Fourth Generation Catalysts.....	7
2.2.5 Fifth Generation Catalysts.....	7
2.2.6 Metallocenes-Sixth Generation Catalysts.....	8
2.3 Catalyst preparation Methode.....	9
2.3.1 Ball milling.....	10
2.3.2 Recrystallization.....	10
2.3.3 Chemical Conversion.....	10
2.4 Structure of $MgCl_2$	11
2.5 Catalyst Chemistry.....	13
2.6 Cocatalyst Chemistry.....	17
2.7 Ti Oxidation State.....	20
2.8 Lewis Base Effects.....	22
2.9 Mechanisms of Olefin Polymerization.....	27

CHAPTER	page
2.10 Stereospecific Active Sites.....	29
2.10.1 Nature of Active Sites.....	29
2.10.2 Traditional Active Sites Models.....	32
2.10.3 Recent Active Sites Models.....	35
2.10.4 Island Model Theory.....	37
2.11 Chain Transfer Reactions.....	38
2.12 Replication and Polymer Morphology.....	39
2.13 Stopped-flow Techniques.....	40
III EXPERIMENTAL.....	42
3.1 Chemicals.....	42
3.1.1 Chemical 1.....	42
3.1.2 Chemical 2.....	43
3.2 Apparatus.....	44
3.2.1 Gas Purification System.....	44
3.2.2 Glove Box.....	44
3.2.3 Schlenk Technique.....	45
3.3 Preparation of Catalyst Precursors.....	46
3.3.1 Catalyst 1: $\text{TiCl}_4/\text{DEP}/\text{MgCl}_2$	46
3.3.2 Catalyst 2: $\text{TiCl}_4/\text{EB}/\text{MgCl}_2$	46
3.4 Preparation of SiO_2 -Supported Aluminoxanes.....	47
3.4.1 Methylaluminoxane (MAO)/ SiO_2	47
3.4.2 Modified Methylaluminoxane (MMAO)/ SiO_2	47
3.4.3 dried-Modified Methylaluminoxane (dMMAO).....	47
3.4.4 dried-Modified Methylaluminoxane (dMMAO)/ SiO_2	47
3.5 Polymerization.....	48
3.5.1 Reactor 1: Autoclave Reactor.....	48
3.5.2 Reactor 2: Glass Vessel Reactor.....	48
3.5.3 Reactor 3: Stopped-flow Reactor.....	48

CHAPTER	page
3.6 Characterizations.....	50
3.6.1 N ₂ Physisorption.....	50
3.6.2 Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX).....	51
3.6.3 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	51
3.6.4 Particle Size Distribution Analyzer (PSD).....	51
3.6.5 Electron Spin Resonance (ESR).....	51
3.6.6 Soxhlet-Type Extractor.....	51
3.6.7 ¹³ C Nuclear Magnetic Resonance (¹³ C NMR).....	52
3.6.7.1 ¹³ C NMR 1.....	52
3.6.7.2 ¹³ C NMR 2.....	52
3.6.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	52
3.6.9 Gel Permeation Chromatography (GPC).....	53
3.6.9.1 GPC 1.....	53
3.6.9.2 GPC 2.....	53
IV CALCIUM OXIDE INFLUENCE ON POLYMERIZATIONS AND POLYMER CHARACTERISTICS.....	54
4.1 Introduction.....	54
4.2 Materials.....	56
4.3 Results and Discussion.....	56
4.3.1 Titanium Oxidation States.....	56
4.3.2 Activity.....	57
4.3.3 Isotacticity.....	61
4.3.4 Thermal Properties and Molecular Weight.....	63
4.3.5 Morphology.....	64
4.3.6 Activation Mechanism.....	65
4.4 Summary.....	66
V PROPYLENE POLYMERIZATION WITH SILICA-SUPPORTED ALUMINOXANES AS COACTIVATOR.....	67
5.1 Introduction.....	67
5.2 Materials.....	68

CHAPTER	page
5.3 Results and Discussion.....	69
5.3.1 Characterization of SiO ₂ -supported MAOs.....	69
5.3.2 Effects on Catalytic Activity.....	73
5.3.3 Effects on Polymer Properties.....	75
5.4 Summary.....	77
VI POISONING OF ACTIVE SITES ON ZIEGLER-NATTA CATALYST.....	78
6.1 Introduction.....	78
6.2 Materials.....	79
6.3 Results and Discussion.....	79
6.3.1 Slurry Polymerization.....	79
6.3.2 Stopped-flow Polymerization.....	82
6.4 Summary.....	86
VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	87
7.1 Conclusions.....	87
7.2 Recommendations.....	88
REFERENCES.....	90
APPENDICES	
APPENDIX A Determination of Kinetic Parameters.....	109
APPENDIX B ¹³ C NMR Spectra of Polypropylene.....	112
APPENDIX C IR and Raman Spectra of Ziegler-Natta Catalyst.....	113
APPENDIX D Zinc Oxide Influence on Polymerizations and Polymer Characteristics.....	114
LIST OF PUBLICATIONS.....	115
VITA.....	117

LIST OF TABLES

TABLE	page
2.1 Performance of the different catalyst generations.....	9
2.2 Crystallographic data for δ -MgCl ₂ and δ -TiCl ₃	12
2.3 Performance of MgCl ₂ catalysts with different Lewis bases.....	23
4.1 Catalytic activity of polypropylene at different CaO addition.....	59
4.2 Catalytic activity of polyethylene at different CaO addition.....	59
4.3 Isotacticity of polypropylene obtained.....	61
4.4 Thermal properties of polypropylene obtained.....	63
4.5 Molecular weight of polypropylene obtained.....	63
5.1 Characterization of different aluminoxanes supported on SiO ₂	69
5.2 Polymer characterization with different SiO ₂ -supported MAOs.....	76
6.1 Characterization of polypropylene obtained with different poison pretreatment.....	80
6.2 Kinetic parameters for propylene polymerization.....	84
B.1 Assignments of the methyl and methylene resonances in ¹³ C NMR spectrum of polypropylene.....	112
C.1 Characteristic IR and Raman vibrations of the Ziegler-Natta catalyst sample.....	113
D.1 Characterization of polypropylene obtained by catalysts with different ZnO content.....	114

LIST OF FIGURES

FIGURE	page
2.1 Powder X-ray diffraction pattern of δ -MgCl ₂	11
2.2 Model of MgCl ₂ layer showing the (100) and (110) cuts.....	13
2.3 Possible models for EB coordination on the (100) (A) and (110) (B) faces of MgCl ₂	14
2.4 Schematic drawing of the Lewis base and Ti halide distribution on the (110) and (100) cuts MgCl ₂ : (left) = support, (right) = catalyst activated with the Al-alkyl.....	16
2.5 Epitaxial binding of TiCl ₄ on to the surface of δ -MgCl ₂	16
2.6 Possible structure of 1:2 EB/TEA complexes.....	18
2.7 The formation of EB and AlR ₃ complexation.....	18
2.8 Pathway of the reaction between TEA and PhSi(OMe) ₃	19
2.9 General formulas of internal and external donors.....	22
2.10 Monometallic Polymerization Mechanism.....	28
2.11 Bimetallic Polymerization Mechanism.....	28
2.12 Proposed EB poisoning mechanism.....	31
2.13 (a) Monometallic active sites proposed by Cossee; □: vacant site.....	32
2.13 (b) Monometallic active sites proposed by Allegra.....	33
2.13 (c) Monometallic active sites proposed by Corradini.....	33
2.14 Bimetallic active sites proposed by Rodrigues and van Looy; □: vacant site, R: alkyl group.....	34
2.15 Bimetallic active sites proposed by Doi; □: vacant site, R: alkyl group, Pn: growing polymer chain.....	35
2.16 Three-sites model proposed by Busico et al.; □: vacant site, Pn: growing polymer chain, L ₁ and L ₂ : Cl atom, Al-alkyl or electron donor molecules.....	36
2.17 Modified three-sites model in terms of formation and transformation of stereospecific active sites on Ziegler-Natta catalyst	36
2.18 Island model on MgCl ₂ -support.....	38
3.1 The inert gas purification system.....	45

FIGURE	page
3.2 Schlenk tube.....	45
3.3 Schematic illustration of the stopped-flow apparatus.....	50
4.1 ESR spectra of the catalyst $\text{TiCl}_4/\text{DEP}/\text{MgCl}_2\text{-TEA}$ treated with various Ca/Ti mole ratios.....	57
4.2 The influence of Ca/Ti mole ratio on <i>in situ</i> propylene polymerization kinetics.....	58
4.3 Activity comparison between propylene and ethylene polymerization.....	60
4.4 Particle size distribution for microsized calcium oxide.....	60
4.5 Effects of Ca/Ti mole ratio on catalyst performances.....	62
4.6 Influence of Ca/Ti mole ratio on the yields of overall PP, i-PP and a-PP..	62
4.7 SEM micrographs of polypropylene particles obtained with catalyst prepared with Ca/Ti mole ratios = 0(a), 3(b), 6(c), 9(d), 14(e) and 28(f)..	64
4.8 Suggested mechanism of active site formation catalyzed by CaO in the presence of internal electron donor (ED) (X: -Cl or -Et; \square : coordination vacancy).....	65
5.1 Pore size distribution of different SiO_2 -supported aluminoxanes.....	70
5.2 SEM micrograph and EDX mapping for Al distributions of various supported aluminoxanes; (a) MAO/ SiO_2 , (b) MMAO/ SiO_2 , (c) dMMAO/ SiO_2 , (d) dMMAO.....	71
5.3 TGA thermogrammes of several SiO_2 -supported aluminoxanes.....	72
5.4 Catalytic activity in propylene polymerization; catalyst: 10 mg, cocatalyst: TEA, $\text{Al}_{\text{TEA}}/\text{Ti}$ (mol/mol) = 167, $\text{Al}_{\text{aluminoxanes}}/\text{Ti}$ (mol/mol) = 13, solvent: <i>n</i> -hexane (30 ml), <i>P</i> : 60 psi, <i>T</i> : 60°C, <i>t</i> : 30 min.....	73
6.1 Purposed mechanism of the interaction between solid catalyst and poisons.....	81
6.2 Dependence on polymerization time of polymer yield of the PP obtained with the monoester-type supported catalyst.....	83
6.3 Dependence on polymerization time of number-average molecular weight (\bar{M}_n) of the PP obtained with the monoester-type supported catalyst.....	84
A.1 Time dependency of $1/\bar{P}_n$	110

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

Abbreviations

BET	Brunauer Emmett Teller
DEP	Diethylphthalate
DIBP	Diisobutylphthalate
dMMAO	diethyl-Modified methylaluminoxane
DSC	Differential scanning calorimetry
EB	Ethylbenzoate
ED	External electron donor
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
ESR	Electron spin resonance
FTIR	Fourier transform infrared
GPC	Gel permeation chromatography
HDPE	High density polyethylene
ID	Internal electron donor
LDPE	Low density polyethylene
LLDPE	Linear low density polyethylene
MAO	Methylaluminoxane
MMAO	Modified methylaluminoxane
NMR	Nuclear magnetic resonance
NMR	Nuclear magnetic resonance
PE	Polyethylene
PP	Polypropylene
PSD	Particle size distribution analyzer
SEM	Scanning electron microscopy
TEA	Triethylaluminium
TGA	Thermogravimetric analysis
TIBA	Triisobutylaluminium
TMA	Trimethylaluminium
TREF	Temperature rising elution fractionation
ZN	Ziegler-Natta

Symbols

$[C^*]$	Active site concentration
k_p	Propagation rate constant
k_{tr}	Chain-transfer rate constant
$[M]$	Monomer concentration
\bar{M}_n	Number-average molecular weight
M_0	Molecular weight of the monomer
M_w	Weight-average molecular weight
t	Polymerization time
T_m	melting temperature
X_c	degree of crystallinity
Y	Polymer yield