ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนบนตัวรองรับ MCM-41 ชนิดไบมอดอลสำหรับการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน

นางสาวศิรินลักษณ์ บรรจงธุระการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

EFFECT OF BIMODAL MCM-41-SUPPORTED ZIRCONOCENE CATALYST FOR ETHYLENE / 1-OCTENE COPOLYMERIZATION

Miss Sirinlak Bunchongturakarn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2006

Thesis Title	EFFECT OF BIMODAL MCM-41-SUPPORTED ZIRCONOCENE CATALYST FOR ETHYLENE / 1-OCTENE COPOLYMERIZATION
By	Miss Sirinlak Bunchongturakarn
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.

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

....Dean of the Faculty of Engineering

(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairman

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

.... Thesis Advisor

(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

.... Member

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

.... Member

(Assistant Professor Muenduen Phisalaphong, Ph.D.)

.... Member

(Nawaporn Intaragamjon, D.Eng.)

ศิรินลักษณ์ บรรจงธุระการ: ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนบนตัวรองรับ MCM-41 ชนิดไบมอดอลสำหรับการโคพอลิเมอร์เซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน (EFECT OF BIMODAL MCM-41-SUPPORTED ZIRCONOCENE CATALYST FOR ETHYLENE /1-OCTENE COPOLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 156 หน้า

ความสนใจในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนสำหรับการเกิดพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมพอลิโอเลฟินมีมากขึ้น และสาเหตุนี้เองทำให้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนให้มีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบเอกพันธ์มีข้อเสียอย่างชัดเจนอยู่สองข้อคือ ไม่สามารถควบคุมโครงสร้างของพอลิเมอร์และเกิดปัญหาการสูญเสียพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เนื่องจากการติดอยู่ข้างถังปฏิกรณ์ ดังนั้นวิธีการอันหนึ่งที่จะปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว สามารถทำได้โดยการนำสารประกอบเมทัลโลซีนมายึดติดบนตัวรองรับ สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้จะมุ่งเน้นการพัฒนาและปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่มีตัวรองรับโดยเลือกใช้ตัวรองรับ MCM-41 ที่มีโครงสร้างของรูพรุนต่างกัน นั่นคือ โครงสร้างของรูพรุนแบบยูนิมอดอลและไบมอดอล โดยจะแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ในส่วนแรกจะทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนบนตัวรองรับ MCM-41 ที่มีโครงสร้างของรูพรุนต่างกันในการเตรียมปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน และการในส่วนที่สองจะทำการศึกษาผลของโคโมโนเมอร์ที่ใช้ในการเตรียมปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับแอลฟาโอเลฟินนั่นก็คือ 1-เฮกซีน และ 1-เดกซีน ซึ่งพบว่าในปฏิกิริยาการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-ออกทีน และ เอทิลีน /1-เดกซีน โดยใช้ตัวรองรับ MCM-41 ที่มีโครงสร้างแบบไบมอดอลที่ถูกปรับปรุงด้วยดรายโมดิฟายเมทิลอะลูมินอกเซน จะให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าการใช้ตัวรองรับ MCM-41 ที่มีโครงสร้างแบบยูนิมอดอล ในขณะที่ปฏิกิริยาการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-เฮกซีนโดยใช้ตัวรองรับ MCM-41 ที่มีโครงสร้างแบบไบมอดอลจะให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่ายูนิมอดอล และในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาคุณสมบัติอื่นๆของโคพอลิเมอร์ เช่น มวลโมเลกุล อุณหภูมิหลอมเหลว อีกด้วย

ภาควิชา.............วิศวกรรมเคมี............ ลายมือชื่อนิสิต..........................

สาขาวิชา.............วิศวกรรมเคมี............ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..........................

ปีการศึกษา..........2549......................

##4870488021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : SUPPORTED METALLOCENE CATALYST / COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE/1-OCTENE / ZIRCONOCENE

SIRINLAK BUNCHONGTURAKARN : EFFECT OF BIMODAL MCM-41-SUPPORTED ZIRCONOCENE CATALYST FOR ETHYLENE /1-OCTENE COPOLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 156 pp.

Due to the commercial interest of using metallocene catalysts for olefin polymerization, it has led to extensive efforts to utilize metallocene catalysts efficiently. However, it was found that homogeneous metallocene catalysts have two major disadvantages; (i) the lack of morphology control and (ii) reactor fouling. Therefore, binding these metallocene catalysts onto inorganic supports as supported metallocene catalysts can overcome those drawbacks. This research proposed the development and improvement of metallocene catalyst system by using MCM-41 supports with various pore structures such as unimodal and bimodal. This studied were divided into two parts. In the first part, impact of various MCM-41 supported zirconocene/dMMAO on the catalytic activities during copolymerization of ethylene/1-octene was investigated. In the second part, the impact of comonomers (1-hexene and 1-decene) employed under the corresponding condition as mentioned in the first part was further investigated. It was found that the bimodal MCM-41-supported zirconocene/dMMAO showed higher activity during copolymerization of ethylene/1-octene and ethylene/1-decene with the bimodal support whereas the lower activity during copolymerization of ethylene/1-hexene was found using the bimodal. The obtained copolymers with various pore structures of MCM-41 supports such as molecular weight , melting temperature were further characterized and discussed.

Department....Chemical Engineering..... Student's signature. Sirinlak Bunchongturakarn

Field of study...Chemical Engineering.... Advisor's signature. Bunjerd Jongsomjit

Academic year......2006..................

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, my advisor, for his invaluable suggestions, encouragement during my study, useful discussions throughout this research. His advice is always worthwhile and without him this work could not be possible.

I cannot miss to thanks Assiatant Professor Dr. Joongjai Panpranot for the assistance with MCM-41 preparation and valuable guidance of this study.

I wish to thank Professor Dr. Piyasan Praserthdam, Associate Professor Dr. ML. Supakanok Thongyai, Assistant Professor Dr. Muenduen Phisalaphong and Dr. Nawaporn Intaragamjon as a chairman and members of this thesis committee for their valuable guidance and revision throughout my thesis, respectively.

Sincere thanks are given to the Thailand Research Fund (TRF), and The Graduate School of Chulalongkorn University (90^{th} Aniversary of Chulalongkorn University) for the financial support of this work

Finally, the author wishes to thank the members of the Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University for friendship and their assistance, who have provided me with support and encouragement throughout this study, please be assured that I thinks of you.

CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

Figure page

Figure page

Figure page

Figure page

Figure page