

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-นัตทาแบบมีตัวรองรับที่เตรียมจาก
แมกนีเซียมเอทิลคาร์บอเนตสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

นายฉวีรุท ทองคนจย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST PREPARED FROM
MAGNESIUM ETHYL CARBONATE FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

Mr. Awiruth Thongdonjui

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

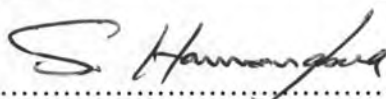
Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

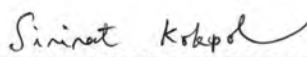
511927

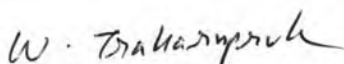
Thesis Title SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST PREPARED FROM
MAGNESIUM ETHYL CARBONATE FOR ETHYLENE
POLYMERIZATION
By Mr. Awiruth Thongdonjui
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Principal Advisor Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.
Thesis Co-advisor Roman Helmuth Adam Strauss, Ph.D.


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


..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

..... Thesis Principal Advisor
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Roman Helmuth Adam Strauss, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... External Member
(Darunee Aussawasathien, Ph. D.)

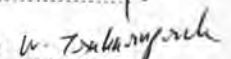
อวิรุทธ ทองดอนจุย : ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาแบบมีตัวรองรับที่เตรียมจาก
แมกนีเซียมเอทิลคาร์บอเนตสำหรับพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน (SUPPORTED ZIEGLER-
NATTA CATALYST PREPARED FROM MAGNESIUM ETHYL CARBONATE FOR
ETHYLENE POLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. วิมลรัตน์
ตระการพฤษ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: Roman Helmuth Adum Strauss, Ph.D. 69
หน้า.


งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมและภาวะที่เหมาะสมของตัวรองรับแมกนีเซียมคลอไรด์ จากสาร
ตั้งต้นแมกนีเซียมเอทิลคาร์บอเนตที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมเอทอกไซด์ ($Mg(OEt)_2$) กับ
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในเอทานอล มาทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอทิลอะลูมิเนียมเฮกซะควิ
คลอไรด์ ($Al_2Et_3Cl_3$) ที่อัตราส่วนของสารประกอบเอทิลอะลูมิเนียมเฮกซะควิคลอไรด์ต่อแมกนีเซียม
เท่ากับ 0.5 โดยโมล ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตทาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของ
ไทเทเนียมต่อแมกนีเซียมที่ต่างกัน ทำการตรวจสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพอลิเอทิลีนที่
เกิดขึ้น ภายใต้ภาวะความดันแก๊สไฮโดรเจน 1 บาร์และ 3 บาร์ วัดอัตราการหลอมไหลของพอลิเมอร์
เพื่อแสดงถึงการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้พัฒนาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา
โดยวิธีการปรับภาวะหลังปฏิกิริยา (แปรเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาในการปรับภาวะ) อุณหภูมิในการ
ปรับภาวะที่เหมาะสมคือ 110 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น พอลิเมอไรเซ
ชันของเอทิลีนจะให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สูงขึ้น นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาถึงผลกระทบของ
เอทิลเบนไซเอต ต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถพัฒนาค่าความสมดุลแอดดิวิตี (AB) ของ
ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งเหมาะสมสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีการกระจายตัว
ของน้ำหนักโมเลกุลแบบสองโหมด สารประกอบไดไซโคลเพนทิลไดเมทอกซีไซเลน (DCPDMS) ที่เติม
ลงไปในขณะที่เตรียมตัวรองรับ คาดว่าทำหน้าที่เป็นตัวจับยึดผลึกของแมกนีเซียมคลอไรด์ และพบว่า
ปรับปรุงพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ รวมถึงเพิ่มขนาด อนุภาคโดยเฉลี่ยพอลิเมอร์ การกระจายน้ำหนัก
โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผลิตขึ้นจากงานวิจัยนี้กว้างกว่าของพอลิเมอร์เชิงพาณิชย์ มีรูปร่างกลม

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ลายมือชื่อนิสิต 

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม 

4973421523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: ZIEGLER-NATTA CATALYST/ MAGNESIUM ETHYL CARBONATE/
MORPHOLOGY CONTROL/ ETHYLENE POLYMERIZATION

AWIRUTH THONGDONJUI: SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST
PREPARED FROM MAGNESIUM ETHYL CARBONATE FOR ETHYLENE
POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. WIMONRAT
TRAKANPRUK, THISIS COADVISOR: ROMAN HELMUTH ADAM
STRAUSS, Ph.D., 69 pp.

This work focused on the preparation and optimum condition for active $MgCl_2$ based support. The reactant magnesium ethyl carbonate was prepared by reacting magnesium ethoxide with carbon dioxide in ethanol as medium. The chlorination reaction was introduced with ethyl aluminium sesquichloride ($Al_2Et_3Cl_3$) as chlorinating agent. The suitable molar ratio of $Al_2Et_3Cl_3/Mg$ was found to be 0.5. Ziegler-Natta catalyst was synthesized under different Ti/Mg molar ratios. The performance of catalyst was evaluated for ethylene polymerization under hydrogen pressure of 1 bar and 3 bars. Melt flow rates (MFR) of polymers were measured and represented hydrogen response of catalyst. The property of catalyst can be further improved by heat treatment (varying temperature and time). The suitable heat treatment temperature was $110^\circ C$. It was found that high molecular weight polyethylene was produced using long heat treatment time. The effect of ethyl benzoate to the preparation of catalyst was studied. The experimental results showed that the catalysts demonstrated highly balanced hydrogen response and activity (AB) suitable for bimodal HDPE. Dicyclopentyl dimethoxysilane (DCPDMS) added while preparing $MgCl_2$ supports was supposed to act as binding agent and was found to improve the morphology and increase the average particle size of polymer. Molecular weight distribution of polymer produced from this work is broader than of a commercial one. The polyethylene has a spherical shape.

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature..... *A. Thongdonjui*
Academic year..... 2008..... Advisor's signature..... *W. Trakanpruk*
Co advisor's signature..... *Roman Strauss*

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to thank Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Advisor, and Dr. Roman Strauss, Co-advisor, for their encouragement during the research work and help in the thesis preparation.

He is also grateful to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and Dr. Darunee Aussawasathien from National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for serving as chairperson and committee members, respectively.

In addition, he would like to thank the Research and Development Department, IRPC (Public) Co., Ltd. for the laboratory facility and experience. Acknowledgement is also made to Graduate School, Chulalongkorn University for the financial support. The author acknowledges the support from National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, NCE-PPAM.

Finally, he is grateful to his family for their encouragement and support. Many thanks are going to friends and everyone who contributed suggestions and support during the course of this research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF ABBREVIATION.....	xiv
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objective.....	3
1.3 Scope of the research.....	3
CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Definition of Ziegler-Natta catalyst.....	4
2.2 Heterogeneous Ziegler-Natta catalyst.....	4
2.2.1 Catalysts based on magnesium chloride with transition metal compounds.....	6
2.2.2 Catalysts based on magnesium alkoxide with transition metal compounds.....	6
2.2.3 Catalysts based on magnesium alkyl with transition metal compounds.....	7
2.2.4 Catalysts based on magnesium hydrocarbyl carbonate with transition metal compounds.....	8
2.3 Studies on Ziegler-Natta catalyst.....	9
2.3.1 Replication and polymer morphology.....	10
2.3.2 Activity of catalyst.....	12
2.3.3 Hydrogen response of catalyst for process control	12
2.3.4 Activity and hydrogen balance.....	13
2.3.5 Effect of electro donor.....	13
2.4 Reaction and mechanism of ethylene polymerization.....	15
2.5 Literature review.....	18

CHAPTER III: EXPERIMENTAL	21
3.1 Materials and instruments	21
3.2 Preparation and characterization of magnesium ethyl carbonate...	22
3.3 Preparation and characterization of catalyst.....	23
3.3.1 Preparation of catalyst.....	23
3.3.2 The metal contents in the catalyst.....	24
3.3.3 Functional group of catalysts.....	26
3.3.4 Determination of particle size of catalyst.....	26
3.3.5 Morphology.....	27
3.4 Ethylene polymerization and characterization of polymer	27
3.4.1 Ethylene polymerization.....	27
3.4.2 Melt flow properties.....	28
3.4.3 Molecular weight and molecular weight distribution....	28
3.4.4 Determination of particle size of powder polymer.....	28
3.4.5 Morphology.....	29
3.4.6 Bulk density.....	29
CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION	30
4.1 Effect of molar ratio of EtOH:Mg(OEt) ₂	30
4.2 Effect of type of chlorinating agent on supports.....	33
4.3 Effect of molar ratio of Al ₂ Et ₃ Cl ₃ :Mg on properties of catalyst ...	33
4.4 Effect of agitation speed on particle size of support.....	35
4.5 Effect of molar ratio of Ti:Mg on titanium content in catalyst	35
4.6 Number of titanation.....	37
4.7 Effect of reaction time on heat treatment.....	37
4.8 Effect of ethyl benzoate (EB) on properties of catalyst.....	40
4.9 The catalyst with EB addition under aging time	44
4.10 Effect of dicyclopentyl dimethoxysilane (DCPDMS) as a morphology controlling agent	45
4.11 Catalysts and polymers evaluation.....	49

CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTIONS	55
5.1 CONCLUSION.....	55
5.2 SUGGESTIONS FOR FURTHER WORK.....	56
REFERENCES	57
APPENDICES	60
APPENDIX A	61
APPENDIX B.....	68
VITA.....	69

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
Figure 2.1	Schematic drawing of the multigrain model..... 12
Figure 2.2	Possible models for monofunction donors coordination on the (100) (a) and (110) (b) faces of MgCl ₂ 14
Figure 2.3	Possible models for bifunctions donors coordination on the (100) (a) and (110) (b) faces of MgCl ₂ 14
Figure 4.1	FT-IR spectrum of magnesium ethyl carbonate..... 32
Figure 4.2	Differential TGA of magnesium ethoxide and magnesium ethyl carbonate support (dot line)..... 32
Figure 4.3	FTIR spectrum of the catalyst 36
Figure 4.4	The surface of active Ti species before and after heat treatment... 39
Figure 4.5	Possible models for EB coordination on the (100) (a) and (110) (b) faces of MgCl ₂ 41
Figure 4.6	FT-IR spectra of the EB-free and EB-catalysts comparative with EB..... 42
Figure 4.7	SEM micrograph of the catalyst obtained with EB x 350 magnification 43
Figure 4.8	SEM micrograph of the polymer obtained with EB x 350 magnification..... 44
Figure 4.9	The possible binding of DCPDMS and EB with MgCl ₂ 46
Figure 4.10	SEM micrograph of the catalyst obtained with DCPDMS x 350 magnification..... 48
Figure 4.11	SEM micrographs of polymers obtained with DCPDMS (a) x 350 magnification, (b) x 750 magnification and (c) x1500 magnification..... 48
Figure 4.12	SEM micrographs of catalysts obtained with (a) present catalyst and (b) Mg(OEt) ₂ supported catalyst, x 350 magnification..... 50
Figure 4.13	SEM micrographs of polyethylene obtained with (a) present catalyst x 150 magnification and (b) Mg(OEt) ₂ supported catalyst, x 50 magnification..... 50
Figure 4.14	Modulus of polyethylene..... 53

Figure 4.15 Complex viscosity of polyethylene..... 53

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
Table 2.1	Magnesium chloride based catalysts..... 6
Table 2.2	Magnesium alkoxide based catalysts..... 7
Table 2.3	Features of the ideal ethylene polymerization catalyst..... 9
Table 4.1	Molar ratios of EtOH:Mg(OEt) ₂ on solubility of magnesium ethyl carbonate..... 31
Table 4.2	Properties of catalysts at different Al ₂ Et ₃ Cl ₃ /Mg molar ratios (Ti:Mg molar ratio =3:1)..... 34
Table 4.3	The average particle size and particle size distribution of supported catalysts..... 35
Table 4.4	Properties and activities of catalysts at different Ti/Mg molar ratios. (Al ₂ Et ₃ Cl ₃ : Mg molar ratio = 0.5:1 and agitation speed = 400 rpm)..... 36
Table 4.5	Properties and activity of catalysts at different numbers of titanation. (Ti:Mg molar ratio = 3:1, Al ₂ Et ₃ Cl ₃ :Mg molar ratio = 0.5:1, and agitation speed = 400 rpm) 37
Table 4.6	Properties and activities of catalysts at different treatment times. (Ti:Mg molar ratio = 3:1, Al ₂ Et ₃ Cl ₃ : Mg molar ratio = 0.5:1, agitation speed = 400 rpm and treatment temperature =110°C) .. 39
Table 4.7	Properties and activities of catalysts with ethyl benzoate (EB) addition. (Ti: Mg molar ratio = 3:1, Al ₂ Et ₃ Cl ₃ :Mg molar ratio = 0.5:1, agitation speed = 400 rpm, treatment temperature = 110°C and treatment time 2 h) 41
Table 4.8	APS, % fine content and bulk density (BD) of powder..... 43
Table 4.9	Properties and activities of catalysts with ethyl benzoate (EB) addition by varying the aging time. (Ti: Mg molar ratio = 3:1, Al ₂ Et ₃ Cl ₃ :Mg molar ratio = 0.5:1, agitation speed =400 rpm and treatment temperature = 110°C. The aging time was varied 2, 5, and 10 h) 45

Table 4.10	APS of PE powder from different sources of catalysts	47
Table 4.11	Comparison of polyethylene yield and hydrogen response of catalysts	49
Table 4.12	APS of PE powder from different catalysts	51
Table 4.13	Molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of polymer	52
Table 4.14	Comparison performance of prepared catalyst with comparative catalyst.....	52

LIST OF ABBREVIATION

AB	:	Activity and hydrogen balance
APS	:	Average particle size
BD	:	Bulk density
BEM	:	Butylethyl magnesium
BOMAG	:	Butyloctyl magnesium
CA	:	Catalyst activity
DCPDMS	:	Dicyclopentyl dimethoxysilane
EASC	:	Ethyl aluminium sesquichloride
EB	:	Ethyl benzoate
EDTA	:	Ethylenediaminetetraacetic acid
FTIR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
HDPE	:	High density polyethylene
MFI	:	Melt flow index
MFR	:	Melt flow ratio
Mn	:	The number average molecular weight
Mw	:	The weight average molecular weight
MWD	:	Molecular weight distribution
PE	:	Polyethylene
PSD	:	Particle size distribution
rpm	:	Revolution per minute
SEM	:	Scanning electron microscope
TEA	:	Triethylaluminium
TGA	:	Thermogravimetric analyser