

การทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ของเอทิลีน
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทิลอะลูมิเนียมออกแซน-เมทัลโลซีนที่ได้ดัดแปลงขึ้นใหม่

นายทวีเกียรติ ประพฤทธิ์ตระกูล

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-433-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

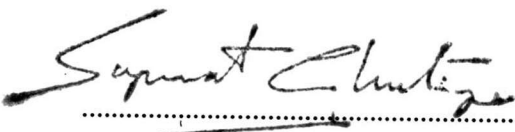
**ETHYLENE POLYMERIZATION USING NEW MODIFIED
METHYLALUMINOXANE-METALLOCENE CATALYSTS**

Mr. Tavegiad Papruttakoon

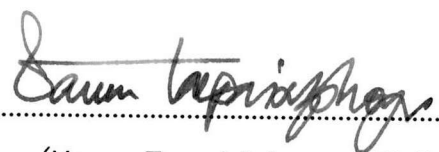
**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996
ISBN 974-636-433-2**

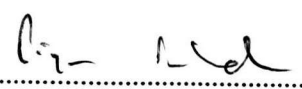
Thesis Title ETHYLENE POLYMERIZATION USING NEW MODIFIED
 METHYLALUMINOXANE-METALLOCENE CATALYSTS
By Mr. Tavegiad Papruttakoon
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertdam, Dr. Ing.
Thesis Co-advisor M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.

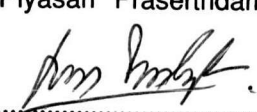
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Master's Degree



..... Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Varun Taepaisitphongse, Ph.D.)


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


..... Thesis Co-Advisor
(M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


..... Member
(Tharathon Mongkhonsi, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ทวีเกียรติ ประพทธีตระกูล: การทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ของเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทิลอะลูมิเนียมออกแซน-เมทัลโลซีน ที่ได้ดัดแปลงขึ้นใหม่ (ETHYLENE POLYMERIZATION USING NEW MODIFIED METHYLALUMINOXANE-METALLOCENE CATALYSTS)

อ. ที่ปรึกษา: ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

อ. ที่ปรึกษาร่วม: อ.ดร.มล. ศุภกนก ทองใหญ่, 136 หน้า, ISBN 974-636-433-2

การเกิดเป็นพอลิเมอร์ของเอทิลีนแบบของเหลวผสมด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาบีสไซไซ-โครเพนตะไดอินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ร่วมกับเมทิลอะลูมิเนียมออกแซนได้ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียม อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ ความดันย่อยของเอทิลีน ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของไฮเดรทซอลสำหรับเตรียมเมทิลอะลูมิเนียมออกแซนภายใต้ขอบเขตที่ได้ทำการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมเท่ากับ 6,000 ที่ความดันย่อยของเอทิลีนเท่ากับ 70 ปอนด์ต่อตารางนิ้วและที่อุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ 348 เคลวิน การวัดอัตราการให้น้ำจากไฮเดรทซอลสำหรับปฏิกิริยาการเตรียมเมทิลอะลูมิเนียมออกแซนจากไทเมทิลอะลูมิเนียมด้วยวิธีเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) แสดงให้เห็นว่าไฮเดรทซอลที่เหมาะสมในการเตรียมเมทิลอะลูมิเนียมออกแซนเรียงตามลำดับคือ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ดีกว่า $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ ดีกว่า $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ดีกว่า $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ดีกว่า $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ การวัดคุณสมบัติทางกายภาพของพอลิเอทิลีนที่ผลิตได้ด้วยวิธีดีเอสซี (DSC) เอฟทีไออาร์ (FT-IR) และเอสอีเอ็ม (SEM) แสดงให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลกระทบต่อจุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนโดยจุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำลง

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2539

ลายมือชื่อนิสิต ทวีเกียรติ ประพทธีตระกูล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

C717179: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD:

METALLOCENE/METHYLALUMINOXANE/ETHYLENE POLYMERIZATION

TAVEGIAD PAPRUTTAKOON: ETHYLENE POLYMERIZATION USING NEW MODIFIED
METHYLALUMINOXANE-METALLOCENE CATALYSTS

THESIS ADVISOR: PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing.,

THESIS CO-ADVISOR: M.L. SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D.,

136 pp. ISBN 974-636-433-2

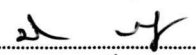
The slurry polymerization of ethylene with bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride [Cp₂ZrCl₂] in combination with methylaluminoxane [MAO] was investigated to study the effect of different [Al]/[Zr] ratio, polymerization temperatures, ethylene partial pressures, catalyst concentrations, and hydrated salts in preparing methylaluminoxane. The experimental results suggested that the catalytic activity and polymerization rate of this catalyst system were the highest at [Al]/[Zr] of 6000, polymerization temperature of 348 Kelvin, ethylene partial pressure of 70 ps. Measurements of the water releasing rate from hydrated salt for reaction with trimethylaluminum to methylaluminoxane by Thermal Gravimetry Analysis (TGA) showed that the suitability of hydrated salt for preparing methylaluminoxane was in the following order: Al₂(SO₄)₃·18H₂O > Al₂(SO₄)₃·16H₂O > CuSO₄·5H₂O > Na₂S₂O₃·5H₂O > AlCl₃·6H₂O. DSC, FT-IR and SEM techniques were used to measure the properties of polyethylene products. The result showed that the higher melting temperature of polyethylene was obtained at lower catalytic activity.

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา..... 2539.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ทวีเกียรติ ปรุพุกธวัชระกุล.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The preparation of this study has been a long but exciting thesis and one which would not have been possible without the help and encouragement of many persons. The author would like to express his most sincere gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, his advisor, for his kind supervision and valuable guidance of this research. Special thank is extended to Dr. M.L. Supakanok Thongyai, his thesis co-advisor for understanding and extremely helpful to this study.

Furthermore, he is also grateful to Dr. Varun Taepaisitphongse, and Dr. Tharathon Mongkhonsi as chairman and member of the thesis committee, respectively.

Thanks for the financial support are conveyed to National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Department of Chemical Engineering, and Graduate School, Chulalongkorn University.

He sincerely thanks Mr. Chaiwat Pornchajaroonsak for his advice, Bangkok Polyethylene Co. Ltd. for chemical supply, and other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

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

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	i
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS.....	iii
LIST OF TABLES.....	vi
LIST OF FIGURES.....	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 The Objectives of the Thesis.....	5
1.2 The Scope of the Thesis.....	5
II LITERATURE REVIEW.....	7
2.1 Historical Origins of Ziegler–Natta Catalyst.....	7
2.2 Historical Origins of Metallocene Catalyst and Related Pater.....	11
III THEORY.....	19
3.1 Introduction.....	19
3.2 Polymer Structures.....	21
3.3 Polyethylene.....	23
3.4 Mechanisms of Metallocene–Aluminoxane for Monoolefins Polymerization.....	33
3.5 Polymerization Growth Sites and Active Centre Models.....	39
3.6 Factors Determining Catalytic Behavior.....	48
3.7 Polymerization Process.....	62
IV EXPERIMENT.....	68
4.1 Chemicals.....	68
4.2 Equipment.....	69
4.3 Characterization Instruments.....	72
4.4 Catalyst and Cocatalyst Preparation Procedure.....	73
4.5 Ethylene Polymerization Procedure.....	73
4.6 Characterization of the Polyethylene Products.....	75
4.7 Characterization of Hydrated–Salts for Cocatalyst Preparation.....	78

CONTENTS (continued)

	PAGE
V RESULTS AND DISCUSSIONS.....	79
5.1 Effect of Catalyst Ratio.....	79
5.2 Effect of Ethylene Partial Pressure on Ethylene Polymerization.....	85
5.3 Effect of Polymerization Temperature.....	88
5.4 Effect of Catalyst Concentration.....	91
5.5 Effect of Hydrated salt for Preparing Cocatalyst.....	94
5.6 Effect of Time for Preparing Cocatalyst.....	101
5.7 Characterization of Polyethylene.....	104
VI CONCLUSION AND RECOMMENDATION.....	114
6.1 Conclusion.....	114
6.2 Recommendation.....	115
REFERENCES.....	116
VITA.....	123

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Polymerization Conditions and Product Properties of High-pressure Processed Polyethylene (LDPE).....	25
3.2	Comparison of Various Catalyst Processes for Ethylene Polymerization.....	27
3.3	Metallocene Catalyst Systems.....	31
3.4	Representative Examples of Metallocenes.....	32
3.5	Relationship between Stereochemistry of the Metallocene and Polymer Microstructure.....	35
3.6	Percentage of Chain Transfer Mechanisms in Polypropylene Samples.....	39
3.7	Representative Examples of Metallocene-Aluminoxane Catalyst Systems for Ethylene Polymerization.....	50
3.8	Representative Examples of Metallocene-Aluminoxane Catalyst Systems for the Copolymerization of Ethylene with α -Olefins.....	56
3.9	Reactivity Ratios r_1 and r_2 in the Copolymerization of Ethylene and Propylene Performed in the Presence of Different Metallocene/Methyl-Aluminoxane Catalyst System.....	57
3.10	Representative Examples of Metallocene-Aluminoxane Catalyst Systems for the Terpolymerization of Ethylene-Propylene-Diene.....	60
3.11	Representative Examples of Supported Metallocene Systems for the Polymerization of Ethylene.....	61
5.1	Effect of Al/Zr Mole Ratio on Polymerization Activity.....	79
5.2	Effect Ethylene Partial Pressure on Polymerization Activity.....	86
5.3	Effect of Polymerization Temperature (T_p) on Polymerization Activity.....	88
5.4	Effect of Catalyst Concentration ($[Zr]$) on Polymerization Activity.....	92
5.5	Active Site Concentrations of Zirconocene/MAO Catalysts Determined by CH_3O^3H	94
5.6	Effect of Hydrated Salt for Preparing Cocatalyst on Polymerization Activity.....	95

LIST OF TABLES (continued)

TABLE		PAGE
5.7	Effect of the Water Releasing Rate from Hydrated-Salt on Polymerization Activity.....	97
5.8	Effect of Time for Preparing Cocatalyst on Polymerization Activity.....	102
5.9	Effect of Hydrated-Salt on Melting Temperature of PE.....	105
5.10	Identification of Infrared Spectrum of PE.....	110

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1	Types of Olefin Polymer Tacticity..... 21
3.2	Chain Models of Helices of Isotactic and Syndiotactic Polypropylene..... 22
3.3	Plausible Structure of Methyl Aluminoxane..... 32
3.4	Postulated Mechanism of Formation of the Active Species in the Reaction between Metallocenes and Methylaluminoxane..... 34
3.5	Cossee Mechanism for Ziegler–Natta Olefin Polymerization..... 34
3.6	Isotactic Polypropylene: Type 1, Enantiomorphic Site–Controlled Mechanism; Type 2, Chain–End–Controlled Mechanism..... 35
3.7	Isotactic Propylene Polymerization by Enantiomorphic Site–Controlled Mechanism..... 36
3.8	Stereodefects in an Isotactic Polymer Chain..... 36
3.9	Stereoregulation for Syndiotactic Propylene Polymerization by Enantiomorphic Site–Controlled Mechanism..... 37
3.10	Stereochemical Chain–End–Controlled Syndio– and Isotactic–Propylene Polymerization..... 37
3.11	Chain Transfer via β -H Elimination..... 38
3.12	Chain Transfer via β -Me Elimination..... 38
3.13	Chain Transfer via Aluminum..... 38
3.14	Chain Transfer to Monomer..... 39
3.15	Chain Transfer to Hydrogen..... 39
3.16	Geometry of the Active Centre in the Cossee–Arlman Mechanism..... 40
3.17	Model of Active Centre for Ziegler–Natta Polymerization According to Kissin and Chirkov..... 40
3.18	Structures Proposed for the Active Centres Present in the Catalyst Systems Described by Fuji..... 41
3.19	Structures for Active Centres Proposed by Doi et al..... 45
3.20	Phillips Loop Reactor..... 63
3.21	Du Pont Solution Process..... 64

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
3.22 Union Carbide Gas Phase Process.....	65
3.23 BP Gas Phase Process.....	65
3.24 BASF Gas Phase Process.....	66
3.25 Amoco Gas Phase Process.....	67
4.1 Flow Diagram of the Polymerization System.....	71
4.2 The DSC Sample Cell consists of a Sample Pan (S) and a Reference Pan.....	76
4.3 Infrared Spectrum of High Density Polyethylene.....	77
5.1 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Al/Zr Mole Ratio.....	80
5.2 Activity versus Al/Zr Mole Ratio.....	80
5.3 Scheme of the Reaction of Different Zirconocene with MAO.....	82
5.4 Possible Mechanism for Ethylene Polymerization (Kaminsky's Model).....	83
5.5 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Partial Pressure of Ethylene.....	86
5.6 Activity versus Partial Pressure of Ethylene.....	87
5.7 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Polymerization Temperature.....	89
5.8 Activity versus Polymerization Temperature.....	89
5.9 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Concentration of Catalyst.....	92
5.10 Activity versus Concentration of Catalyst.....	93
5.11 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Hydrated Salt for Preparing Cocatalyst.....	95
5.12 Activity versus Type of Hydrated-salt for Preparing Cocatalyst.....	96
5.13 Thermogravimetric Analysis of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	97
5.14 Thermogravimetric Analysis of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	98
5.15 Thermogravimetric Analysis of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
5.16 Thermogravimetric Analysis of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99
5.17 Thermogravimetric Analysis of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99
5.18 Activity versus Water Releasing Rate from Hydrated-salt.....	100
5.19 Ethylene Consumption versus Polymerization Time Curve at various Time for Preparing Cocatalyst.....	102
5.20 Activity versus Time for Preparing Cocatalyst.....	103
5.21 Differential Scanning Calorimeter Curve of Polyethylene Produced by $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	105
5.22 Scanning Electron Micrograph of Polyethylene Produced by $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	109
5.23 Infrared Spectrum of Polyethylene Produced by $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	111