

ผลของการใช้เซอร์โคเนียปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับในปฏิกิริยา
โคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน

นางสาวทิพวรรณ โพธิ์รัชต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPACT OF ZIRCONIA MODIFICATION ON SUPPORTED METALLOCENE
CATALYST VIA ETHYLENE/1-OCTENE COPOLYMERIZATION

Miss Tipawan Pothirat

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

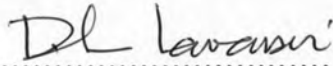
Academic year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

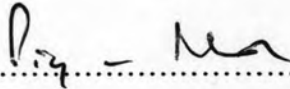
500013

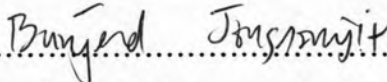
Thesis Title IMPACT OF ZIRCONIA MODIFICATION ON SUPPORTED
METALLOCENE CATALYST VIA ETHYLENE/1-OCTENE
COPOLYMERIZATION
By Miss Tipawan Pothirat
Field of Study Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.

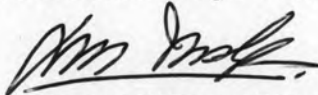
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


.....Dean of the Faculty of Engineering
(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Professor Piyasan Praserttham, Dr.Ing.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

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


..... Member
(Associate Professor Seeroong Prichanont, Ph.D.)

ทิพวรรณ โพธิ์รัชต์: ผลของการใช้เซอร์โคเนียปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับ
ในปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกทีน (IMPACT OF ZIRCONIA
MODIFICATION ON SUPPORTED METALLOCENE CATALYST VIA
ETHYLENE/1-OCTENE COPOLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. บรรเจิด จง
สมจิตร, 117 หน้า

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนได้รับความสนใจในงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอไรเซชันของ
โอเลฟิน ดังนั้นจึงนำไปสู่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เป็นที่ทราบกันดีว่าการทำโค
พอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งโอเลฟินที่คาร์บอนสูงขึ้น เป็นสิ่งสำคัญทางการค้าในการผลิตยางและพอลิเอทิลีน
ชนิดโซ่ตรงที่มีความหนาแน่นต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกับเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน ได้ถูกศึกษาในการทำโคพอลิเมอ
ไรเซชัน โดยเฉพาะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนกับเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนในการทำพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน
กับหนึ่งโอเลฟิน แต่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนที่ใช้ในระบบเอกพจน์มีข้อด้อยหลัก 2 ข้อ คือ ไม่สามารถควบคุม
โครงสร้างของพอลิเมอร์และปัญหาการติดอยู่ข้างถังถึงปฏิกิริยา ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมายึดเกาะบนตัว
รองรับอนินทรีย์สามารถช่วยแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นได้ แต่พบว่าผลของการใช้ตัวรองรับทำให้ความว่องไวของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาในระบบวิวิธพันธ์ต่ำกว่าระบบเอกพจน์ ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาตัวรองรับอนินทรีย์มากมาย และ
ซิลิกาเป็นตัวรองรับที่นำมาใช้กันมากที่สุด อย่างไรก็ตามซิลิกานั้นก็มีสมบัติบางประการที่ไม่เหมาะสมคือพ ดังนั้นจึง
จำเป็นต้องมีการปรับปรุงซิลิกา ได้มีการศึกษาพบว่าเซอร์โคเนียสามารถปรับปรุงตัวรองรับ และช่วยทำให้ความว่องไว
เพิ่มขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงผลของการใช้เซอร์โคเนียปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับซิลิกา
ทำการทดลองเตรียมเซอร์โคเนียบนซิลิกา โดยการใช้สารละลายเซอร์โคเนียมออกไซด์โพพอกโซดัดัดเกาะลงบนซิลิกา
และปรับปรุงด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนและนำไปศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน
ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งโอเลฟินทำในถังปฏิกิริยาเหล็กกล้าไร้สนิมขนาด 100 มิลลิลิตรแบบกึ่ง
กะ โดยเริ่มจากการนำตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน 0.2 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน
(*rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂) ที่มีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมเท่ากับ 2270 เดิมหนึ่งโอเลฟิน 0.018 โมล โดยใช้
โทลูอินเป็นตัวทำละลายใส่ในถังปฏิกิริยา ให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และป้อนเอทิลีน 0.018 โมล
เข้าไปในถังปฏิกิริยาเพื่อเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยนิวเคลียร์แมก
เนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และคิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ พบว่าเมื่อใช้ตัวรองรับที่ปรับปรุง
ด้วยเซอร์โคเนียความว่องไวของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นประมาณ 4-7 เท่า จากการศึกษาด้วยนิวเคลียร์แมก
เนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์พบว่า การใช้ตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย ทำให้เกิดการเกิดการเข้าร่วม
ของหนึ่งโอเลฟินมากขึ้นและทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีอุณหภูมิในการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ลดลง

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2550.....

##4770577021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : METALLOCENE CATALYST/LLDPE/COPOLYMERIZATION

/SUPPORT/POLYOLEFINS

TIPAWAN POTHIRAT: IMPACT OF ZIRCONIA MODIFICATION ON SUPPORTED METALLOCENE CATALYST VIA ETHYLENE/1-OCTENE COPOLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D. 117 pp.

For years, metallocene catalysts have brought much attention to research in olefin polymerization. As a matter of fact, it has led to an extensive effort for utilizing metallocene catalysts more efficiently. It is known that the copolymerization of ethylene with higher 1-olefins is a commercial importance for production of elastomer and linear low-density polyethylene (LLDPE). Metallocene catalysts with methylaluminoxane (MAO) have been studied for such a copolymerization. In particular, zirconocene catalysts along with MAO have been reported for a potential use to polymerize ethylene with 1-olefins. Nevertheless, it was found that a homogeneous metallocene catalytic system has two major disadvantages: the lack of morphology control of polymers produced and reactor fouling. Therefore, binding these metallocene catalysts onto inorganic supports can provide a promising way to overcome these drawbacks. Unfortunately, due to the supporting effect it is found that the catalytic activity of catalysts in the heterogeneous system is usually lower than the homogeneous one. It has been reported that many inorganic supports have been studied for years. In fact, silica has been one of the most supports used so far. However, the properties of silica itself may not be suitable. Hence, the modification of silica would be necessary. It was reported that zirconia modification on supports exhibited a promising enhancement for activity of many catalysts.

In this thesis, impact of zirconia modification on the silica-supported metallocene catalyst was investigated. Experimentally, the zirconia-modified silica was prepared by impregnation of a zirconium (IV) n-propoxide solution onto the silica, then reacted with MAO. In order to study the catalytic behaviors during polymerization, the ethylene/1-olefin copolymerization reaction was carried out in a 100 mL semibatch stainless steel autoclave reactor. At first, 0.2 g of the supported MAO and the zirconocene catalyst (*rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂) ([Al]_{MAO}/[Zr]= 2270) and 0.018 mole of 1-olefin along with toluene were put into the reactor. The reactor was heated up to the polymerization temperature at 70°C. By feeding ethylene (0.018 mole) into the reactor, the polymerization was started. The polymer samples were characterized by means of ¹³C NMR and DSC. It was found that polymerization activities increased with Zr modification about 4 to 7 times. By means of ¹³C NMR, the Zr modification also resulted in higher degree insertion of 1-olefins resulting in low T_m of polymer obtained.

Department....Chemical Engineering.....

Student's signature.....

Tipawan Pothirat

Field of study...Chemical Engineering....

Advisor's signature.....

Bunjerd Jongsomjit

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

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit, my advisor. His advice is always worthwhile and without him this work could not be possible.

I wish to thank Professor Dr. Piyasan Prasertdam, Associate Professor Dr. ML. Supakanok Thongyai and Associate Professor Dr. Seeroong Prichanont 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), the National Research Council of Thailand (NRCT) and Thailand-Japan Technology Transfer Project (TJTTP-JBIC) for the financial support of this work.

Finally, I would like to express my highest gratitude to my friends and senior who are always beside me and support throughout this study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Objective of the Thesis.....	3
1.2 Scope of the Thesis.....	3
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	4
2.1 Background on Polyolefin Catalysts.....	4
2.1.1 Catalyst Structure.....	4
2.1.2 Polymerization mechanism.....	7
2.1.3 Cocatalysts.....	10
2.1.4 Catalyst Activity.....	13
2.1.5 Copolymerization.....	14
2.2 Heterogenous Systems.....	18
2.2.1 Catalyst Chemistry.....	18
2.2.2 Supporting Methods.....	19
2.2.2.1 Direct Supporting of Inert Material.....	20
2.2.2.2 Supporting Catalyst on Material Treated with Alkylaluminum.....	22
2.2.2.3 Chhemically Anchoring catalyst on Support.....	24
2.2.2.4 Supporting on other Supports.....	27
CHAPTER III EXPERIMENTAL	29
3.1 Chemicals.....	29
3.2 Equipments.....	30
3.2.1 Cooling System.....	30
3.2.2 Inert Gas Supply.....	31
3.2.3 Magnetic Stirrer and Heater.....	31

	Page
3.2.4 Reator.....	31
3.2.5 Schlenk Line.....	32
3.2.6 Schlenk Tube.....	32
3.2.7 Vacuum Pump.....	33
3.2.8 Polymerization line.....	33
3.3 Characterizing Instruments.....	33
3.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	33
3.3.2 Nuclear Magnetic Rasonance (NMR).....	34
3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM) and (EDX).....	34
3.3.4 Thermal Gravity Analysis (TGA).....	34
3.3.5 X-ray diffraction (XRD)	35
3.3.6 N ₂ physisorption.....	35
3.4 Supporting Procedure.....	35
3.4.1 Preparation of the zirconia–modified support.....	35
3.4.2 Preparation of MAO/modified support.....	35
3.5 Ethylene and α -olefins Copolymerization Procedure.....	36
3.6 Characterizing of Catalyst Precursor.....	38
3.6.1 Morphology and elemental disribution	38
3.6.2 Interaction between the [Al] _{MAO} and various supports.....	38
3.6.3 Pore size distribution of supports.....	38
3.7 Characterization of Ethylene/ α -olefins Copolymer products.....	38
3.7.1 Chemical Structure Determination.....	38
3.7.2 Morphology.....	39
3.7.3 Melting Temperature (T _m).....	39
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS.....	40
4.1 Characterization of supports and catalyst precursors.....	40
4.1.1 Characterization of modified supports with X-ray diffraction (XRD).....	40

	Page
4.1.2 Characterization of supports and catalyst precursors with scanning electron microscope(SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	41
4.1.3 Characterization of supports and catalyst precursors with thermal gravity analysis (TGA).....	45
4.1.4 Characterization of supports with N ₂ physisorption.....	46
4.2 Effect of zirconia-modified supports in ethylene/1-octene copolymerization system.....	47
4.2.1 The effect of zirconia-modified supports on the catalytic activity.....	47
4.2.2 The effect of zirconia-modified supports on the morphologies of copolymers.....	48
4.2.3 The effect of zirconia-modified supports on the melting temperatures of copolymers	50
4.2.4 The effect of zirconia-modified support on the incorporation of polymers determined by means of ¹³ C NMR	51
4.3 Effect of zirconia-modified supports with different comonomers.....	52
4.3.1 The Effect of zirconia-modified supports with different comonomers on the catalytic activity.....	52
4.3.2 The effect of zirconia-modified supports on the morphologies of copolymers.....	53
4.3.3 The effect of zirconia-modified supports on the melting temperatures of copolymers with different comonomers.....	55
4.3.4 The effect of zirconia-modified supports on the incorporation of polymers determined by means of ¹³ C NMR.....	56

	Page
CHAPTER V CONCLUSION & SUGGESTION	58
5.1 Conclusion.....	58
5.2 Recommendations	58
REFERENCES	59
APPENDICES	63
APPENDIX A	64
APPENDIX B	78
APPENDIX C	91
APPENDIX D	104
APPENDIX E	109
APPENDIX F	115
VITAE	117

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Representative examples of metallocenes.....	5
4.1 Average amount of [Al] _{MAO} in catalyst precursor.....	45
4.2 BET surface area and average pore diameter of supports.....	46
4.3 Catalytic activity of various zirconia-modified supports in ethylene/1-octene	48
4.4 Melting temperatures of various zirconia-modified supports in ethylene/1-octene	50
4.5 Incorporation of zirconia-modified supports in ethylene/1-octene copolymer.....	51
4.6 Triad distribution of ethylene/1-octene.....	51
4.7 Catalytic activity of various zirconia-modified supports in ethylene/1-hexene copolymer.....	52
4.8 Catalytic activity of various zirconia-modified supports in ethylene/1-decene copolymer.....	53
4.9 Melting temperatures of various zirconia-modified supports in ethylene/1-hexene	55
4.10 Melting temperatures of various zirconia-modified supports in ethylene/1-decene	55
4.11 Incorporation of zirconia-modified supports in ethylene/1-hexene copolymer.....	56
4.12 Triad distribution of ethylene/1-hexene.....	56
4.13 Incorporation of zirconia-modified supports in ethylene/1-decene copolymer.....	56
4.14 Triad distribution of ethylene/1-decene.....	57
E-1 Reactivity ratio of ethylene and 1-olefin.....	113

LIST OF FIGURES

Figure	page
2.1	Molecular structure of metallocene.....4
2.2	Some of zirconocene catalyst structure.....5
2.3	Scheme of the different metallocene complex structure.....6
2.4	Cossee mechanism for Ziegler-Natta olefin polymerization.....7
2.5	The propagation step according to the trigger mechanism.....8
2.6	Propagation mechanism in polymerization.....8
2.7	Chain transfer via β -H elimination.....9
2.8	Chain transfer via β -CH ₃ elimination.....9
2.9	Chain transfer to aluminum.....10
2.10	Chain transfer to monomer.....10
2.11	Chain transfer to hydrogen.....10
2.12	Early structure models of MAO.....11
2.13	Representation of MAO showing the substitution of one bridging methyl group by X ligand extracted from $\text{racEt}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (X = Cl, NMe ₂ , CH ₂ Ph).....12
2.14	Structure of $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ supported on silica.....20
2.15	Structure of $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ supported on alumina.....21
2.16	Reaction of silica and metallocene during catalyst supporting.....21
2.17	Alkylation of supported metallocene MAO.....22
2.18	Effect of surface hydroxyl groups on ionic metallocene catalysts.....23
2.19	Structure of some silica supported metallocene catalysts.....25
2.20	Mechanism for supporting metallocene catalysts on silica using Spacer molecules.....25
2.21	Modification of silica with $\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ and preparation of supported metallocene catalyst.....26
3.1	Inert gas supply system.....31
3.2	Schlenk. line.....32
3.3	Schlenk tube.....32
3.4	Basic instrumentation for gel permeation chromatography.....33
4.1	The XRD patterns of various zirconia-modified supports.....41

Figure	page
4.2 SEM micrographs of various zirconia-modified supports before MAO impregnation.....	42
4.3 SEM micrographs of various zirconia-modified supports after MAO impregnation.....	43
4.4 EDX mapping of various zirconia-modified supports after MAO impregnation	44
4.5 TGA profiles of $[Al]_{MAO}$ on zirconia-modified supports.....	46
4.6 Pore size distribution of SiO_2 and 5%Zr- SiO_2 supports.....	47
4.7 SEM micrographs of ethylene/1-octene copolymers obtained with various zirconia-modified supports.....	49
4.8 SEM micrographs of ethylene/1-hexene copolymers obtained with various zirconia-modified supports.....	54
A-1 SEM micrographs of various zirconia-modified supports before MAO impregnation.....	65
A-2 SEM micrographs of various zirconia-modified supports after MAO impregnation.....	66
A-3 SEM micrographs of ethylene/1-octene copolymers obtained with various zirconia-modified supports.....	67
A-4 SEM micrographs of ethylene/1-hexene copolymers obtained with various zirconia-modified supports.....	68
A-5 SEM micrographs of ethylene/1-decene copolymers obtained with various zirconia-modified supports.....	69
A-6 EDX mapping of various zirconia-modified supports after MAO impregnation with SiO_2	70
A-7 EDX mapping of various zirconia-modified supports after MAO impregnation with 1%Zr- SiO_2	71
A-8 EDX mapping of various zirconia-modified supports after MAO impregnation with 2%Zr- SiO_2	72
A-9 EDX mapping of various zirconia-modified supports after MAO impregnation with 5%Zr- SiO_2	73

Figure	page
A-10 EDX profile of $[Al]_{MAO}$ in catalyst precursor of SiO_2	74
A-11 EDX profile of $[Al]_{MAO}$ in catalyst precursor of 1%Zr- SiO_2	75
A-12 EDX profile of $[Al]_{MAO}$ in catalyst precursor of 2%Zr- SiO_2	76
A-13 EDX profile of $[Al]_{MAO}$ in catalyst precursor of 5%Zr- SiO_2	77
B-1 DSC curve of ethylene/1-octene copolymer produce with SiO_2	79
B-2 DSC curve of ethylene/1-octene copolymer produce with 1%Zr- SiO_2	80
B-3 DSC curve of ethylene/1-octene copolymer produce with 2%Zr- SiO_2	81
B-4 DSC curve of ethylene/1-octene copolymer produce with 5%Zr- SiO_2	82
B-5 DSC curve of ethylene/1-hexene copolymer produce with SiO_2	83
B-6 DSC curve of ethylene/1-hexene copolymer produce with 1%Zr- SiO_2	84
B-7 DSC curve of ethylene/1-hexene copolymer produce with 2%Zr- SiO_2	85
B-8 DSC curve of ethylene/1-hexene copolymer produce with 5%Zr- SiO_2	86
B-9 DSC curve of ethylene/1-decene copolymer produce with SiO_2	87
B-10 DSC curve of ethylene/1-decene copolymer produce with 1%Zr- SiO_2	88
B-11 DSC curve of ethylene/1-decene copolymer produce with 2%Zr- SiO_2	89
B-12 DSC curve of ethylene/1-decene copolymer produce with 5%Zr- SiO_2	90
C-1 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-octene copolymer produce with SiO_2	92
C-2 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-octene copolymer produce with 1%Zr- SiO_2	93
C-3 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-octene copolymer produce with 2%Zr- SiO_2	94
C-4 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-octene copolymer produce with 5%Zr- SiO_2	95
C-5 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymer produce with SiO_2	96
C-6 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymer produce with 1%Zr- SiO_2	97
C-7 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymer produce with 2%Zr- SiO_2	98

Figure	page
C-8 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymer produce with 5%Zr-SiO ₂	99
C-9 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-decene copolymer produce with SiO ₂	100
C-10 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-decene copolymer produce with 1%Zr-SiO ₂	101
C-11 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-decene copolymer produce with 2%Zr-SiO ₂	102
C-12 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/1-decene copolymer produce with 5%Zr-SiO ₂	103
D-1 The TGA profile of various zirconia-modified supports after MAO impregnaton at SiO ₂	105
D-2 The TGA profile of various zirconia-modified supports after MAO impregnaton at 1%Zr-SiO ₂	106
D-3 The TGA profile of various zirconia-modified supports after MAO impregnaton at 2%Zr-SiO ₂	107
D-4 The TGA profile of various zirconia-modified supports after MAO impregnaton at 5%Zr-SiO ₂	108