

ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน-เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนแบบตัวรองรับ

สำหรับพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน

นางสาว สุดศิริ เหมศรี



วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-213-3

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕ 1๐27838x

**A SUPPORTED ZIRCONOCENE – METHYLALUMINOXANE CATALYST
FOR ETHYLENE POLYMERIZATION**

Miss Sudsiri Hemsri

สถาบันวิทยบริการ

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering**

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering


Chulalongkorn University

Academic Year 1999

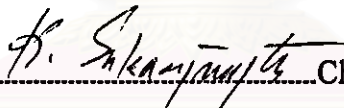
ISBN 974-334-213-3

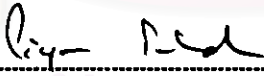
Thesis Title A supported zirconocene–methylaluminumoxane catalyst for ethylene polymerization
By Miss Sudsiri Hemsri
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.
Co-advisor Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.

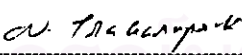
Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree



..... Dean of Faculty of Engineering
(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)


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


..... Thesis Co-advisor
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)


..... Member
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)

สุดศิริ เหมศรี : ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน – เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนแบบตัวรองรับ สำหรับพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน (A SUPPORTED ZIRCONOCENE – METHYLALUMINOXANE CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION)

อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

อ.ที่ปรึกษาฯร่วม : รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์, 130 หน้า. ISBN 974-334-213-3.

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวชั้นของเอทิลีน ด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาบิสไซโคลเพนทาไดอีนิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์-ไตรเมทิลอะลูมิเนียม บนตัวรองรับซิลิกาที่ถูกดัดแปลงด้วยสารประกอบไดเมทิลไดคลอโรไซเลนและเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียม(AI/Zr) ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ จากการทดลองพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนเชิงโมลของอะลูมิเนียมต่อเซอร์โคเนียมเท่ากับ 3000 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5.0×10^{-5} โมลต่อลิตร และอุณหภูมิของการเกิดพอลิเมอร์ 60 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาผลของสารประกอบไซเลน คือ เททราคลอโรไซเลน(SiCl_4) เมทิลไตรคลอโรไซเลน(Cl_3SiCH_3) ไดเมทิลไดคลอโรไซเลน($\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) และไตรเมทิลคลอโรไซเลน($\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$) ที่มีต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดพอลิเมอร์ โดยใช้ภาวะในการพอลิเมอไรเซชันที่กล่าวมาข้างต้น พบว่าค่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลำดับดังนี้ $\text{SiCl}_4 > \text{Cl}_3\text{SiCH}_3 > \text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2 > \text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ พอลิเมอร์ทั้งหมดที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ มีสัณฐานวิทยาที่เป็นทรงกลม อุณหภูมิของการหลอมเหลวอยู่ในช่วง 131.67-134.60 องศาเซลเซียส และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบในช่วง 1.41-1.66

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี.....
สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี.....
ปีการศึกษา..... 2542.....

ลายมือชื่อนิสิต..... สุดศิริ เหมศรี.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ปิยะสาร.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาฯร่วม..... วิมลรัตน์.....

3972118021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : SUPPORTED METALLOCENE CATALYST / ZIRCONOCENE /

ALUMINOXANE / POLYETHYLENE

SUDSIRI HEMSRI : A SUPPORTED ZIRCONOCENE – METHYLALUMINOXANE
CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

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

THESIS CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D.

130 pp. ISBN 974-334-213-3.

Slurry polymerization of ethylene over biscyclopentadienyl zirconium dichloride (Cp_2ZrCl_2) – trimethylaluminum (TMA) catalyst system on silica support modified with dimethyldichlorosilane ($Cl_2Si(CH_3)_2$) and methylaluminoxane (MAO) was investigated to reveal the effect of aluminium/zirconium (Al/Zr) mole ratio, catalyst concentration and polymerization temperature. From the experimental results, it was found that the catalytic activity was the highest at Al/Zr mole ratio of 3000, Cp_2ZrCl_2 catalyst concentration of 5.0×10^{-5} mol/l and polymerization temperature of $60^\circ C$. In addition, the effect of silane compounds, viz, tetrachlorosilane ($SiCl_4$), trichloromethylsilane (Cl_3SiCH_3), dichlorodimethylsilane ($Cl_2Si(CH_3)_2$) and chlorotrimethylsilane ($ClSi(CH_3)_3$) on the catalytic activity using the above polymerization conditions was studied. It was observed that the sequence of catalytic activity is $SiCl_4 > Cl_3SiCH_3 > Cl_2Si(CH_3)_2 > ClSi(CH_3)_3$. All polymers obtained with these catalyst systems have spherical morphology, melting temperature (T_m) in the range of $131.67-134.60^\circ C$ and narrow molecular weight distribution (MWD) between 1.41 and 1.68.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา.....2542

ลายมือชื่อนิสิต.....ผู้จัดพิมพ์.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her gratitude to Professor Dr. Piyasan Prasertdam, her advisor, for his supervision and valuable guidance of this study, and to Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, her co-advisor, for the valuable advice. She is also grateful to Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee and Dr. Aticha Chaisuwan as a chairman and a member of this thesis evaluating committee, respectively.

Thanks for the financial support are conveyed to the Science and Technology Research Fund, the Graduate School and Department of Chemical Engineering at Chulalongkorn University.

She sincerely thanks Associate Professor Takeshi Shiono for his advice, Tosoh Akso Co., Ltd. for methylaluminoxane, Bangkok Polyethylene Co., Ltd. for polymer characterization, Ziegler-Natta and Metallocene group members and members of the Petrochemical Research Laboratory at Department of Chemical Engineering, who had constantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, she also would like to express her highest gratitude to her parents and brothers who have continuously given support and encouragement throughout this study.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xiii
CHAPTERS	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEWS	5
III THEORY	15
3. 1 Categories of Metallocene Catalyst Systems	15
3.1.1 Metallocene Catalyst Systems Containing Aluminoxane Compound	15
3.1.1.1 Metallocene	16
3.1.1.2 Aluminoxane	21
3.1.2 Cationic Metallocene Catalyst Systems	24
3.1.3 Supported Metallocene Catalyst	25
3.2 Mechanism	28
3.2.1 Interaction of Metallocene with Aluminoxanes and Nature of Active Species	28
3.2.2 Mechanism of Polymerization	30
3.2.2.1 Enantiomorph-Site Controlled Stereoregulation	33
3.2.2.2 Chain-End Controlled Stereoregulation	36
3.2.3 Chain Transfer Mechanism	37
3.2.4 Mechanism of Catalyst Deactivation	40
3.3 The Operational Factors Affecting Catalyst Activity for Ethylene Polymerization	42
3.3.1 Effect of Transition Metal	42
3.3.2 Effect of Ligands around the Transition Metal	44

3.3.3 Effect of Cocatalyst _(TMAY) /Catalyst (Al/Metal) Ratio	46
3.3.4 Effect of Temperature	48
3.3.5 Effect of Time	51
IV EXPERIMENT	53
4.1 Chemicals	53
4.2 Equipments	54
4.2.1 Schlenk Line	54
4.2.2 Schlenk Tube	54
4.2.3 Reactor	56
4.2.4 Magnetic Stirrer and Hot Plate	56
4.2.5 Cooling System	56
4.2.6 Vacuum Pump	56
4.2.7 Inert Gas Supply	56
4.3 Characterizing Instruments	57
4.3.1 Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR)	57
4.3.2 Scanning Electron Microscope (SEM)	57
4.3.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	57
4.3.4 Gel Permeation Chromatography (GPC)	57
4.4 Catalyst Preparation Procedure	58
4.4.1 Preparation of the Modified Silica Gel	58
4.4.2 Preparation of the Catalyst Precursor	58
4.4.3 Ethylene Polymerization Procedure	58
4.4.3.1 The Effect of Cocatalyst _(TMAY) /Catalyst (Al/Zr) Molar Ratio	59
4.4.3.2 The Effect of Catalyst Concentration	59
4.4.3.3 The Effect of Polymerization Temperature	59
4.4.3.4 The Effect of Ethylene Pressure	60
4.4.3.5 The Effect of Various Silane Compounds Used for the Modified Silica Preparation	60

4.5 Characterization of Catalyst Precursor	60
4.5.1 Morphology	60
4.6 Characterization of Polyethylene Product	60
4.6.1 Chemical Structure Determination	61
4.6.1.1 Infrared Spectroscopy (IR)	61
4.6.2 Morphology	61
4.6.3 Melting Temperature (T_m)	61
4.6.4 Crystallinity ($\% \chi$)	61
4.6.5 Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution	61
4.6.6 The Comparison of Commercial Ziegler-Natta Catalyst and $\text{SiO}_2/\text{SiCl}_4/\text{MAO-Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{TMA}$ Catalyst System	62
V RESULTS AND DISCUSSIONS	63
5.1 Ethylene Polymerization on the Prepared Catalyst	63
5.1.1 The Effect of $\text{Al}_{(\text{TMA})}/\text{Zr}$ Mole Ratio on Catalytic Activity	63
5.1.2 The Effect of Catalyst Concentration on Catalytic Activity	65
5.1.3 The Effect of Polymerization Temperature on Catalytic Activity	69
5.1.4 The Effect of Ethylene Pressures on Catalytic Activity	71
5.1.5 The Effect of Various Silane Compounds on Catalytic Activity	73
5.2 Characterization of Catalyst Precursor	76
5.2.1 Morphology	76
5.3 Characterization of the Polyethylene	77
5.3.1 Chemical Structure Determination	77
5.3.1.1 Infrared Spectroscopy (IR)	77
5.3.2 Morphology	81
5.3.3 Melting Temperature (T_m)	83

5.3.4 Crystallinity	85
5.3.5 Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution	87
5.3.6 The Comparison of Commercial Ziegler-Natta Catalyst and SiO ₂ / SiCl ₄ /MAO-Cp ₂ ZrCl ₂ /TMA Catalyst System	90
VI CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS	93
REFERENCES	94
APPENDICES	102
Appendix A. DSC Curve	103
Appendix B. GPC Curve	114
VITA	130



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Selected list of C_{2v} -symmetric metallocenes	19
3.2 Selected list of C_2 -symmetric metallocenes	20
3.3 Selected list of C_s -symmetric metallocenes	21
3.4 Polymerization features of ethylene using cationic metallocene-based single component catalysts	25
3.5 Effect of transition metals on ethylene polymerization using metallocene/MAO catalyst system	43
3.6 Effect of ligands around the transition metal for ethylene polymerization using metallocene/MAO catalyst system	47
3.7 Effect of Al/metal ratio on ethylene polymerization using metallocene/MAO catalyst system	48
3.8 Effect of temperature on ethylene polymerization using metallocene/MAO catalyst system	50
3.9 Effect of time on ethylene polymerization using metallocene/MAO catalyst system	52
5.1 Catalytic activity of different $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratios	63
5.2 Catalytic activity of different catalyst concentrations	65
5.3 Catalytic activity of different polymerization temperatures	69
5.4 Catalytic activity of different ethylene pressures	71
5.5 Catalytic activity of various silane compounds	73
5.6 The assignment of infrared identification of polyethylene	78
5.7 Melting temperature of polyethylene with various $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratios	83
5.8 Melting temperature of polyethylene with various catalyst concentrations	83
5.9 Melting temperature of polyethylene with various polymerization temperatures	84
5.10 Melting temperature of polyethylene with various ethylene pressures.....	84
5.11 Melting temperature of polyethylene with various silane compounds.....	84
5.12 Crystallinity of polyethylene with various $Al_{(TMA)}/Zr$ mole ratios	85

5.13 Crystallinity of polyethylene with various catalyst concentrations	86
5.14 Crystallinity of polyethylene with various polymerization temperatures	86
5.15 Crystallinity of polyethylene with various ethylene pressures	86
5.16 Crystallinity of polyethylene with various silane compounds	87
5.17 Mw and MWD of obtained polyethylene at various Al _(TMA) /Zr mole ratios	87
5.18 Mw and MWD of obtained polyethylene at various catalyst concentrations	88
5.19 Mw and MWD of obtained polyethylene at various polymerization temperatures	88
5.20 Mw and MWD of obtained polyethylene at various ethylene pressure	89
5.21 Mw and MWD of obtained polyethylene at various silane compounds	90
5.22 The Comparison of Commercial Ziegler-Natta Catalyst and SiO ₂ /SiCl ₄ /MAO-Cp ₂ ZrCl ₂ /TMA Catalyst System	91

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Typical chemical structure of a metallocene catalyst	17
3.2 Schematic representations of metallocene symmetry	18
3.3 Plausible structure of methylaluminoxane (MAO)	22
3.4 A proposed structure of MAO with a coordination number of 4	23
3.5 Postulated mechanism of formation of the active species in the reaction between metallocene and methyl alumoxane	29
3.6 Cossee mechanism for Ziegler-Natta olefin polymerization	30
3.7 Types of olefin polymer tacticity	32
3.8 Isotactic polypropylene	33
3.9 Isotactic propylene polymerization by enantiomeric site-controlled mechanism.....	34
3.10 Stereodefects in an isotactic polymer chain.....	35
3.11 Stereoregulation for syndiotactic propylene polymerization by enantiomeric site-controlled mechanism	36
3.12 Stereochemical chain-end-controlled syndio- and isotactic propylene polymerization	37
3.13 Chain transfer via β -H elimination	38
3.14 Chain transfer via β -Me elimination	38
3.15 Chain transfer to aluminum	39
3.16 Chain transfer to monomer	39
3.17 Chain transfer to hydrogen	39
3.18 Mechanism showing the deactivation of the active center for the Cp ₂ ZrCl ₂ -MAO catalyst system	40
3.19 Mechanism of reversible second-order deactivation	41
4.1 Schlenk line	55
4.2 Schlenk tube	55
4.3 Basic Instrumentation for Gel Permeation Chromatography (GPC)	62

5.1 Catalytic activity of different $[Al]_{TMA}/[Zr]$ mole ratios	64
5.2 Catalytic activity of different catalyst concentrations	66
5.3 Mechanism of formation of active species.....	68
5.4 Catalytic activity of different polymerization temperatures.....	70
5.5 Catalytic activity of different ethylene pressures	72
5.6 Catalytic activity of different silane compounds	74
5.7 Proposed model of hydroxyl group on the modified SiO_2 surface	75
5.8 Scanning electron microscope image of prepared catalyst precursor	76
5.9 Scanning electron microscope image of silica	77
5.10 Infrared spectra of polyethylene in this study	79
5.11 Infrared spectra of standard polyethylene in the FT-IR library software	80
5.12 Scanning electron microscope image of polyethylene produced with the heterogeneous metallocene catalyst system	82
5.13 Scanning electron microscope image of polyethylene produced with the homogeneous metallocene catalyst system	82
5.14 Scanning electron microscope image of polyethylene produced with the commercial Ziegler-Natta catalyst system	92