

ปฏิกิริยาเอทิลีน โพลีเมอไรเซชันบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนคตาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูง

นาย สาธิต ปิยนลินมาศ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาเทคโนโลยีปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ. ศ. 2537

ISBN 974 - 583 - 930 - 2

ลิขสิทธิ์บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Ethylene Polymerization
on High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst**

Mr. Satit Phiyanalimat

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirement
for the Degree of Master of Engineering
Program of Petrochemical Technology**

**Graduate School
Chulalongkorn University**

1994

ISBN 974 - 583 - 930 - 2

COPYRIGHT TO THE GRADUATE SCHOOL, CHULALONGKORN UNIVERSITY.

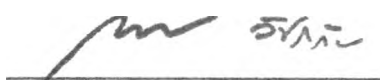
Thesis Title Ethylene Polymerization on
 High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst

By Satit Phiyanalimat

Department Petrochemical Technology

Thesis Advisor Professor Piyasan Prasertthdam, Dr.Ing.

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




(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)
Dean of Graduate School

Thesis Committee



(Assoc. Prof. Pattachai Prasarakich, Ph.D.)
Chairman



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



(Assoc. Prof. Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)
Member



(Dr. Sirijutaratana Covavisaruch, Ph.D.)
Member

C285115 : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: : ETHYLENE POLYMERIZATION/ ZIEGLER-NATTA SUPPORTED CATALYST
SATIT PHIYANALINMAT : ETHYLENE POLYMERIZATION ON HIGH ACTI-
VITY ZIEGLER-NATTA SUPPORTED CATALYST. THESIS ADVISOR :
PROFESSOR PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing. 125pp.
ISBN 974-583-930-2

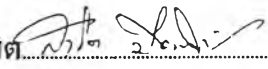
The catalytic polymerization of ethylene was investigated on High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst. Magnesium chloride reacted with ethanol and triethylaluminum before impregnation of titanium tetrachloride. The catalyst's behavior was investigated by varying partial pressure of ethylene, ratio of triethylaluminum to titanium, partial pressure of hydrogen and percentage of iron to titanium modification. The activity of the supported catalyst is increased greater than that of the unsupported catalyst. The addition of iron(III) oxide to High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst can change the catalyst behavior resulting to the abrupt increase during initiation and sharp decrease on ethylene consumption due to deactivation.

The polyethylenes from both catalysts were determined for physical and chemical properties. The polyethylene obtained from High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst had better morphological control and smaller melt flow index than the polyethylene from the modified Ziegler-Natta Supported Catalyst. The addition of the transition metal oxides to this catalyst system decreased average molecular weight, percentage of crystallinity and melting temperature of polyethylene. Both catalysts produce high density polyethylene.

ภาควิชา.....
สหสาขาวิชา ปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

สาขาวิชา.....
เทคโนโลยีปิโตรเคมี

ปีการศึกษา.....
2536

ลายมือชื่อนิสิต.....


ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ผ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐดาม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....
-

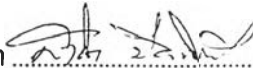
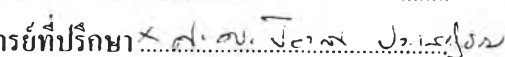
สาริต ปิชนลินมาศ : ปฏิกริยาเอทิลีนโพลิเมอไรเซชันบนตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูง (ETHYLENE POLYMERIZATION ON HIGH ACTIVITY ZIEGLER-NATTA SUPPORTED CATALYST)

อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 125 หน้า. ISBN 974 - 583 - 930 - 2

ปฏิกริยาโพลิเมอไรเซชันของเอทิลีน ทำการศึกษานบนตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูง ตัวเร่งปฏิกริยาเตรียมได้โดยการนำแมกนีเซียมคลอไรด์ มาทำปฏิกริยากับเอทานอลและไตรเอทิลอะลูมิเนียม ก่อนทำการเคลือบฝังไทเทเนียมเตตราคลอไรด์ ศึกษาพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกริยานี้จากผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงค่าความดันย่อยของก๊าซเอทิลีน อัตราส่วนของไตรเอทิลอะลูมิเนียมต่อไทเทเนียม ความดันย่อยของก๊าซไฮโดรเจน และอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์ของเหล็กต่อไทเทเนียม พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับเพิ่มขึ้นมากกว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบไม่มีตัวรองรับ การเติมเหล็ก(III)ออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูง ทำให้ระบบมีการใช้ก๊าซเอทิลีนมากขึ้นอย่างรวดเร็วในตอนแรกของปฏิกริยา และลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกริยานี้

โพลิเอทิลีนที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกริยาที่มีตัวรองรับทั้งสองนี้ นำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี โพลิเอทิลีนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูงนั้นมีการควบคุมสัณฐานดีกว่า และมีดัชนีการหลอมไหลน้อยกว่าโพลิเอทิลีนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกริยาที่มีการปรับปรุงโดยใช้เหล็ก(III)ออกไซด์ พบว่าการเติมเหล็ก(III)ออกไซด์ลงบนตัวเร่งปฏิกริยาซีเกลอร์-แนตคาแบบรองรับที่มีความว่องไวสูง มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย เปอร์เซ็นต์ของค่าความเป็นผลึก และอุณหภูมิของการหลอมตัวของโพลิเอทิลีนลดลง ตัวเร่งปฏิกริยาทั้งสองนี้สามารถผลิตโพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

ภาควิชา วิศวกรรมปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเคมี
ปีการศึกษา 2536

ลายมือชื่อนิสิต 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —



Acknowledgement

The accomplishment of this study would be dedicated to Prof. Piyasan Prasertthdam for his helpful advice and supervision. Appreciation is also expressed to Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich for chairman, Assoc. Prof. Suda Kiatkamjornwong and Dr. Sirijutaratana Covavisaruch for thesis committee, respectively. He is also thankful to Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich to use her laboratory at Dept. of Chemical Technology and Mr. Sompong Chuttakulsawasdi for his cooperation at Dept. Material Science. He thanks for Research & Development Dept. of Thai Polyethylene Co.Ltd. to experiment Gel Permeation Chromatography.

He would like to express Dr. Suphot Phatanasri for his guidance in catalyst technology and logic of catalyst and for the wonderful team of Catalyst Research Laboratory at Dept. Chemical Engineering, who had instantly provided encouragement and cooperation throughout this study.

Finally, his heartfelt thank is for his parents' encouragement during the years that he had spent in the study.

Satit Phiyanalinmat

January 17, 1994.

Bangkok

CONTENTS

	PAGE
Abstract (English)	i
Abstract (Thai)	ii
Acknowledgement	iii
List of Tables	v
List of Figures	vi
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
1.1 The Objectives of the Thesis	2
1.2 The Scope of the Thesis	3
II. LITERATURE REVIEW	4
III. THEORY	15
3.1 General Concepts of Ziegler-Natta Catalyst	15
3.2 The Role of MgCl ₂ as Support for Ethylene Polymerization Catalyst	17
3.3 The Preparation of High Activity Catalysts	18
3.4 Ethylene Polymerization Catalyst	28
3.5 The Mechanism of Ziegler-Natta Polymerization	40
3.6 Polymerization Process	48
IV. EXPERIMENT	54
V. RESULTS & DISCUSSIONS	75
5.1 The Effect of Ethylene Partial Pressure	75
5.2 The Effect of Triethylaluminum/ Titanium Ratio	79
5.3 The Effect of Hydrogen Partial Pressure	83
5.4 The Effect of Percentage Mole Ratio of Fe/ Ti Modification	87
5.5 Characterization of Polyethylene	96
VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	114
REFERENCES	117
VITA	125

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Operational Methods to High Activity Catalysts	19
3.2 Geometric and Electronic Properties of Ions of Catalyst Component	23
3.3 Catalytic Activity of Systems Based on Binary Chlorides Containing $TiCl_3$	27
3.4 Magnesium Halide Supported Catalysts	29
3.5 Other Magnesium Supported Catalysts	30
3.6 Reduced Catalyst Systems	33
3.7 Other Supported Catalysts	34
3.8 Titanium Alkoxide Based Catalysts	36
5.1 Identification of IR spectrum from PE(High Activity Ziegler-Natta Supported Catalyst)	101
5.2 Identification of IR spectrum from PE(Fe_2O_3 modified Ziegler-Natta Supported Catalyst).	101
5.3 Melt Index and Densities of PE	105
5.4 Ethylene balance of the ethylene consumption to polyethylene	113
5.5 Average molecular weight and Polydispersity from GPC chromatogram	113

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Structure of $\text{MgTiCl}_6(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)_4$	21
3.2 Faces of magnesium chloride after ball milling	24
3.3 Possible complexes of TiCl_4 on face (110) and (101) of MgCl_2	25
3.4 The reaction of surface titanium halide species and aluminium alkyl	31
3.5 Propagation at Ti(III) of alkene	37
3.6 Alkylation of the complexes	38
3.7 Mechanism of the reduction	39
3.8 Cyclic aluminoxane from the reduction of TEA and water	39
3.9 Growing polymer chain at Ti - Al complex	41
3.10 DuPont solution polymerization	48
3.11 Phillips loop reactor process	50
3.12 Hoechst slurry process	51
3.13 Union Carbide gas-phase process	52
3.14 Amoco gas-phase process	53

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1 The Polymerization Reactor	56
4.2 Automatic Temperature Controller	57
4.3 Adjustable Speed Motor Controller	58
4.4 Cooling System	60
4.5 Flow Diagram of the Polymerization System	61
4.6 Catalyst Loading Unit	62
4.7 Scanning microscope	64
4.8 Ubbelohde viscometer	65
4.9 Schlek Tube	67
4.10 Infrared spectrum of high density polyethylene	72
4.11 Ion sputtering device	73
5.1 Ethylene Consumption versus Polymerization time curves	76
at Various partial pressures of ethylene.	
5.2 Catalytic Activity versus Partial pressure of ethylene	77
5.3 Ethylene Consumption versus polymerization time curves	80
at various TEA/ Ti mole ratio.	
5.4 Catalytic activity at various TEA/ Ti ratio	81

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
5.5 Ethylene consumption versus polymerization time curves at various hydrogen partial pressures.	34
5.6 Catalytic activity versus Partial pressure of Hydrogen	35
5.7 Ethylene consumption versus polymerization time curves at various mole ratio of % Fe/ Ti modification	38
5.8 Catalytic Activity versus mole ratio of % Fe/ Ti modification	39
5.9 Alcohol adduct	50
5.10 The structures of the products between ethanol and TEA	92
5.11 The proposal of structures of Fe in the catalyst complexes	94
5.12 The influence of Fe ₂ O ₃ on the catalyst behavior to consume ethylene	95
5.13. Scanning electron micrographs of polyethylene	97
5.14. Infrared spectrum of polyethylene produced from High Activity Ziegler-Natta supported catalyst.	99
5.15 Infrared spectrum of polyethylene produced from Fe ₂ O ₃ modified Ziegler-Natta supported catalyst.	100
5.16 Inherent and reduced viscosities of polyethylene from High Activity Ziegler-Natta supported catalyst.	103

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
5.17 Inherent and reduced viscosities of polyethylene from Fe ₂ O ₃ modified Ziegler-Natta supported catalyst	104
5.18 XRD of polyethylene from High Activity Ziegler-Natta supported catalyst	107
5.19 XRD of polyethylene from Fe ₂ O ₃ modified Ziegler-Natta supported catalyst	108
5.20. Differential Thermal Analysis of polyethylene	110
5.21. Gel Permeation Chromatography of polyethylenes	112