ผลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกที่ต่อมีการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน

นาย ฉลองชัย แบ่งลาภ

วิทยานิพนธ์เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-879-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16753634

EFFECTS OF AN EXTERNAL ELECTRON DONOR ON POLYPROPYLENE SYNTHESIS

Mr. Chalongchai Banglap

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-632-879-4

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Effects of an External Electron Donor on Polypropylene Synthesis

By Mr. Chalongchai Banglap

Department Chemical Engineering

Thesis Advisor Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

Co-advisor Varun Taepaisitphongse, Ph. D.

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

Santi Thoongsuwan
.....Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

Chirakarn Muangnapoh
.....Chairman

(Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Dr. Ing.)

Piy
.....Thesis Advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

Varun Taepaisitphongse
.....Thesis Co-Advisor

(Varun Taepaisitphongse, Ph. D.)

.....Member

(M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ฉลองชัย แบ่งลาภ : ผลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกที่มีต่อการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน (EFFECTS OF AN EXTERNAL ELECTRON DONOR ON POLYPROPYLENE SYNTHESIS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร.วรัญ แต้ไพสิฐพงษ์, 158 หน้า. ISBN 974-632-879-4

การเกิดพอลิเมอร์แบบของเหลวผสมของโพรพิลีนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมเตตราคลอไรด์ไตรเอทิลอลูมินัม ซึ่งรู้จักกันในนามตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์แนตตาชนิดดั้งเดิม ถูกค้นคว้าเพื่อศึกษาผลของการเติมสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่อการสังเคราะห์พอลิโพรพิลีน ความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดดั้งเดิมเกิดขึ้นที่ภาวะเหมาะสมของอัตราส่วนโดยโมลของอลูมินัมต่อไททาเนียมเท่ากับ 2 ที่ความเข้มข้นของไททาเนียมเตตราคลอไรด์ เท่ากับ 8.936 มิลลิโมลต่อลิตร อัตราส่วนโดยโมลของโพรพิลีนต่อไฮโดรเจนเท่ากับ 3 ที่ความดันโพรพิลีนเท่ากับ 73.5 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส สารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกที่ใช้ในการศึกษานี้ คือ เตตราเอทอกซิไซเรน เมทิลไตรเอทอกซิไซเรน ไดเมทิลไดเอทอกซิไซเรน ไตรเมทิลเอทอกซิไซเรน และฟินิลไตรเอทอกซิไซเรน ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารให้อิเล็กตรอนจากภายนอกต่อไททาเนียม เท่ากับ 0.05 การศึกษาได้พบว่าไตรเมทิลเอทอกซิไซเรนให้ค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด การศึกษาเพิ่มเติมโดยการแปรค่าความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซิไซเรน พบว่า ค่าความว่องไวของการเร่งปฏิกิริยาและค่าปริมาณไอโซแทคติคของพอลิโพรพิลีนที่สังเคราะห์ลดลง ที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซิไซเรนสูง ซึ่งบ่งบอกว่าที่ความเข้มข้นของไตรเมทิลเอทอกซิไซเรนสูงลดความว่องไวของตำแหน่งอะแทคติคและตำแหน่งไอโซแทคติค

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต ฉลองชัย แบ่งลาภ

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ระหว่างนี้ ... ย่อยาทยาติพนธ์ภายในตรงนี้ที่ตรงนี้เพียงแห่งเดียว

C616764 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: ZIEGLER-NATTA CATALYST / POLYPROPYLENE / ISOTACTIC INDEX / EXTERNAL ELECTRON DONOR

CHALONGCHAI BANGLAP : EFFECTS OF AN EXTERNAL ELECTRON DONOR ON POLYPROPYLENE SYNTHESIS. THESIS ADVISOR : PROF.PIYASAN PRASERTHDAM, Dr. Ing., CO-ADVISOR : VARUN TAEPAISITPHONGSE, Ph.D. 158pp. ISBN : 974-632-879-4

The slurry polymerization of propylene with $TiCL_4$-$AlEt_3$ catalyst system, known as the conventional Ziegler-Natta catalyst, was investigated to study the effect of addition of External Electron Donor (EED) to polypropylene synthesis. The highest catalytic activity of the conventional catalyst occured at the suitable conditions of Al/Ti mole ratio of 2 at $TiCl_4$ concentration of 8.936 mmol/l, mole ratio of C_3H_6/H_2 of 3 at propylene pressure of 73.5 psi, at the temperature of 90 ^{o}C. EEDs that were used in this study were Tetraethoxysilane (TES), Methyltriethoxysilane (MTES), Dimethyldiethoxysilane (DMDES), Trimethylethoxysilane (TMES), and Phenyltriethoxysilane (PTES) at mole ratio of EED/Ti of 0.05. They were found that TMES showed the highest catalytic activity. The study was further done by varying concentration of TMES. At high concentration of TMES, both of the catalytic activity of catalyst system and isotacticity of the synthesized polypropylene decreased. It indicated that TMES deactivated the atactic and isotactic sites.

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express his gratitude to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, his advisor, for his supervision and valuable guidance of this study, and to Dr. Varun Taepaisitphongse, his co-advisor, for the valuable advice. He is also grateful to Associate Professor Dr. Chirakarn Muangnapoh and Dr. M.L. Supakanok Thongyai as chairman and member of the thesis committee, respectively.

His sincere thanks are given to Dr. Suphot Patanasri for providing the articles from many journals and chemicals from Japan, Mr. Satit Phiyanalinmart , Miss Jiraporn Wutichaipadit for their advice and all other people at the Catalysis Research Laboratory, Department of Chemical Engineering for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to his parents, who generously supported and encouraged him through the years spent on this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) i
ABSTRACT (IN ENGLISH) ii
ACKNOWLEDGEMENT iii
LIST OF TABLES vi
LIST OF FIGURES vii
CHAPTER

I INTRODUCTION.....1
1.1 The Objectives of the Thesis 2
1.2 The Scope of the Thesis 2
II LITERATURE REVIEW 4
III THEORY.....15
3.1 Purity.....16
3.2 Molecular Structure.....19
3.3 Definition of Ziegler-Natta catalyst.....23
3.4 Factor Determining Catalytic Behavior.....23
3.5 Completion of Propylene Polymerization.....34
3.6 Growth and Replication of Polymer Particle.....56
3.7 Practical Concurence.....64
3.8 Kinetic Considertion.....64
3.9 Modification of Ziegler-Natta Catalysts by Third Components.....77
3.10 Termination and Chain Transfer.....84
3.11 Titanium-Based Ziegler-Natta Catalyst.....87
3.12 Modification.....100
3.13 Process.....105
IV EXPERIMENT.....109
4.1 Chemicals.....109
4.2 Equiment.....110
4.3 Procedure.....112
4.4 Characterization of the Polypropylene Products.....114

CONTENTS (continue)

		PAGE
V	RESULTS & DISCUSSIONS	127
	5.1 Effect of Catalyst Ratio	127
	5.2 Effect of Propylene to Hydrogen Ratio	127
	5.3 Effect of various total pressure	133
	5.4 Effect of temperature	135
	5.5 Effect of External Electron Donor	137
VI	CONCLUSION & RECOMMENDATION	151
	6.1 Conclusion	151
	6.2 Recommendation	151
REFERENCES		152
VITA		158

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Propylene Specifications for Polymerization with $TiCl_3$-based Catalyst	17
3.2	Specifications for Monomer Purity Used in Gas-Phase Polypropylene Polymerization with $TiCl_3$ Catalyst	18
3.3	Impurities Specifications for Propylene Polymerization with $MgCl_2$ supported Catalyst	18
3.4	Properties of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylene	23
3.5	Group of metal in metal alkyls	24
3.6	Effect of Transition Metal Compound (with $AlEt_3$) on Yield of Crystalline Polypropylene	26
3.7	Ligands in transition metal salts	28
3.8	Dependence on Work Function and Ionization Potential	33
3.9	Selected Examples of Constant and Decaying Polymerization Rate Curves	66
3.10	Kinetic Scheme Proposed by Natta and co-workers	73
3.11	Prepation of the α, β, γ , and δ Crystalline Modification of Titatium Trichlorides ($TiCl_3$ and $TiCl_3$.$xAlCl_3$ Types)	91
5.1	Molecular weight of polypropylene product from $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst at total pressure of 4 bar, temperature 70 ^oC	133
5.2	Effect of external electron donors on polypropylene synthesis	143

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Planar representation of chains of polypropylene	20
3.2	Chain models of helices of isotactic and syndiotactic	22
3.3	Relative rate of propylene polymerization as a function of equivalent conductivity at Λ'_o	32
3.4	Scheme of polymerization of vinyl monomers under formation of isotactic polymer	36
3.5	Scheme picture showing spatial arrangement of the relevant orbitals in a "π bond" between a transition metal and C_2H_4	38
3.6	Tentative molecular orbital energy diagram for the octahedral complex $RTiCl_4$	39
3.7	Friendlander and Oita's radical mechanism where initiation is effected by the transfer of an eletron from the transition metal to the olefin	46
3.8	Representation on a Hammett diagram of relative reactivities in the hompolymerization,o, and the reactivity ratios r_2 in the copolymerization ,o, of a set of nuclear subsitituted styrenes (reference monomer is styrene)	50
3.9	Potential stereochemical structures from cis- and trans-additions	54
3.10	Helical model conformational fitting in active site	56
3.11	Different growth patterns suggested for polymer chain by Keller and Willmouth	59
3.12	Formation of fibrils during Ziegler-Natta polymerization as proposed by Guttman	61
3.13	Consecutive levels of order in a polyolefin particle	62
3.14	Crystalline structures of α (violet) titanium trichloride	90

LIST OF FIGURES(continue)

FIGURE		PAGE
3.15	Crystalline structures of β(brown) titanium trichloride	90
3.16	Crystal-crystal transformations which occur most readily with the alloyed compositions $TiCl_3.xAlCl_3$	92
3.17	Effect of aging of the Et_2AlCl - $TiCl_4$ catalyst system on the rate of ethylene polymerization	96
3.18	Effect of aging on the specific rate of propylene polymerization (catalyst system : $AlEt_3$-$TiCl_4$; polymerizations were carried out at aging temperatures)	96
3.19	Effect of catalyst ratio, $AlEt_3$ / $TiCl_4$, on the specific rate in propylene polymerization	98
3.20	Surface structure and sites of hexagonal $MgCl_2$ crystallites	103
3.21	Flowsheet of Rexall polypropylene process, in which reactor contains a slurry of solid polypropylene suspended in liquid polypropylene	107
4.1	Flow diagram of polymerization procedure	116
4.2	Polymerization Reactor	117
4.3	Adjustable speed motor controller	118
4.4	Automatic temperature controller	119
4.5	Cooling system	120
4.6	Gas contribution system	121
4.7	Catalyst loading unit	122
4.8	Soxhlet-type extractor	123
4.9	Ubbelohde viscosmeter	124
4.10	Scanning electron microscopy	125
4.11	Ion sputtering device	126

LIST OF FIGURES(continue)

FIGURE PAGE

5.1 Catalyst activity at various Al/Ti mole ratios with $TiCl_4$ concentration of 8.936 mmole/l.....128

5.2 Catalyst activity at various propylene to hydrogen ratios at 4 bar total pressure, $TiCl_4$ concentration of 8.936 mmol/l,mol ratio of Al/Ti of 2.....132

5.3 Catalyst activity as various total pressure at pressure propylene:hydrogen ratio of 3:1.....134

5.4 Catalyst activity as various temperature at pressure propylene:hydrogen ratio of 73.5:24.5(3:1).....136

5.5 Catalyst activity as various external electron donor(EED) at ratio of EED/Ti of 0.05.....140

5.6 Catalyst activity as various concentration of TMES at concentration of $TiCl_4$ of 8.936 mmol/l.....141

5.7 % Isotactic Index as various mole ratio of TMES/Ti at $TiCl_4$ concentration of 8.936 mmol/l.....142

5.8 a Scanning electron micrograph of polypropylene fibril 145

5.8 b Scanning electron micrograph of polypropylene which suspend in hexane.....146

5.8 c Scanning electron micrograph of polypropylene fibril from $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst with the ratio of TMES/Ti of 0.05 147

5.8 d Scanning electron micrograph of polypropylene which suspend in hexane from $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst with the ratio of TMES/Ti of 0.05.....148

5.8 e Scanning electron micrograph of polypropylene product from $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst with the ratio of TMES/Ti of 0.10.....149

LIST OF FIGURES(continue)

FIGURE PAGE

5.8 f Scanning electron micrograph of polypropylene product from $TiCl_4/AlEt_3$ catalyst with the ratio of TMES/Ti of 0.20.....150