

메탈로센 담지촉매의 제조 및 폴리에틸렌 중합활성도 고찰

홍지너 · 하진욱

순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부

A Study on Preparation and Reactivity of Supported Metallocene for Polyethylene Polymerization

Jee-Nyu Hong and Jin-Wook Ha
Division of Materials and Chemical Engineering,
Soonchunhyang University, Asan, Korea

요약

본 연구에서는 여러 종류의 담체 중에서 Davison 952 실리카를 선택하여 실리카 표면의 하이드록시기의 양을 진공 열처리 방법을 사용하여 조절하였다. 표면 처리된 실리카를 사용하여 담지촉매를 제조한 후 폴리에틸렌(PE) 중합을 수행, 소성온도에 따른 실리카 표면의 하이드록시기 양의 변화와 담지되는 조촉매(MAO) 및 메탈로센 촉매의 양과의 상관관계를 조사하였고 실리카 표면처리와 중합 활성도 간의 상관관계를 고찰하였다. 폴리에틸렌(PE) 중합 결과 메탈로센 촉매가 가장 많이 담지된 200℃ 보다 400℃ 또는 600℃에서 메탈로센 당(g PE/mol Zr) 활성도가 높았으며, 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 400℃와 600℃에서 가장 크게 나타났다.

1. 서론

메탈로센 촉매는 지글러-나타 촉매의 연장선상에서 소위 4세대 촉매로 일컬어지는 촉매로, 1980년 메틸알루미늄옥산(이하 MAO로 표기)을 조촉매로 사용하여 높은 활성을 나타낸다는 사실이 발견된 이후 보론(B) 음이온계의 조촉매 및 고활성도, 고입체규칙성의 조절이 가능한 새로운 형태의 메탈로센 촉매 및 비메탈로센 촉매들이 많이 연구되었다. 이와 같은 메탈로센 촉매의 연구결과 특히 4-B 족의 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf)을 중심금속으로 사용하였을 때 활성이 우수하다는 사실이 보고되었다. 지금까지 메탈로센 촉매 연구는 활성도를 높일 수 있는 균일계 중합 촉매 및 MAO를 대체할 수 있는 새로운 조촉매의 개발에 관심이 집중되어 왔다. 그러나 이러한 균일계 촉매는 공정상의 제한, 용매의 제한, 반응기 내부의 fouling 현상, 생성 고분자의 낮은 bulk 밀도, 과량의 MAO 사용 등의 문제점을 가지고 있다. 최근

균일계 촉매의 이러한 단점을 해결하기 위하여 메탈로센 촉매를 담체에 흡착시켜 중합촉매(이하 메탈로센 담지촉매로 표기)로 사용하는 연구가 많이 수행되고 있다[1-4].

본 연구에서는 여러 종류의 담체 중에서 Davison 952 실리카를 선택하여 실리카 표면의 하이드록시기의 양을 진공 열처리 방법을 사용하여 조절하였다. 표면 처리된 실리카를 사용하여 담지촉매를 제조한 후 폴리에틸렌(PE) 중합을 수행, 소성온도에 따른 실리카 표면의 하이드록시기 양의 변화와 담지되는 조촉매(MAO) 및 메탈로센 촉매의 양과의 상관관계를 조사하였고 실리카 표면처리와 중합 활성도 간의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험

Davison 952(실리카)는 pore 크기 및 표면적이 매우 커서 많은 양의 메탈로센 및 조촉매를 담지시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 실리카 표면의

하이드록시기의 양을 조절하기 위하여 실리카를 200℃, 400℃, 600℃, 900℃의 온도에서 N₂를 사용하여 fluidization방법으로 소성하였다. 다른 온도에서 표면 처리된 4가지 담체(SiO₂)를 사용하여 메탈로센 담지촉매(Cp₂ZrCl₂/SiO₂)를 제조하였다. 소성된 실리카를 glove box내에서 유리 반응기에 정량(1~2g)한 후 glove box외부로 꺼낸 다음 비활성 기체를 흘린 상태에서 manifold에 연결, 톨루엔 용매를(정량한 실리카 무게의 20배 정도) 실리카에 첨가한 후 1시간 동안 과량의 메틸알루미늄옥센(MAO)와 용매에 녹은 실리카를 접촉시킨 후 과량의 톨루엔 용매로 반응하지 않은 MAO를 제거하고 톨루엔에 용해되어 있는 메탈로센을 첨가한 후 1시간 동안 교반하였다. 교반 후 담지되지 않은 메탈로센은 다시 과량의 톨루엔으로 제거하고 vacuum dry를 사용하여 톨루엔 용매가 촉매로부터 완전히 제거될 때까지 건조하였으며 제조된 촉매는 ICP(Inductive Coupling Plasma)를 사용하여 분석하였다.

반응기에 정제된 톨루엔 용매 250cc와 TiBAL 6cc를 채우고 10 psig의 에틸렌을 가하여 포화시킨 후 톨루엔 용매에 slurry상태로 녹아 있는 담지 촉매를 주사기를 사용하여 일정량(10cc) 반응기에 주입함으로써 중합이 개시되었다. 반응 개시 1시간 후 5% HCl-CH₃OH용액을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 중합 시 조촉매로 MAO 대신에 TiBAL을 사용한 것은 탈착된 메탈로센의 활성도를 최소화하여 담지되지 않은 메탈로센(균일계 메탈로센)의 중합 활성도에 대한 영향을 최소화하기 위한 것이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 담체(실리카)의 표면처리

표면의 하이드록시기를 정량하기 위하여 활성도가 우수하면서 표면의 하이드록시기와 반응하여 기체를 발생하는 화합물을 첨가하여 발생한 기체의 양으로부터 정량하는 방법과 FT-IR을 사용하여 유리된 하이드록시기를 정량하는 방법을 사용하였다. 두 가지 방법 모두 잘 일치하는 결과를 보여 주었으며, 소성온도와 하이드록시기의 양은 반비례 관계가 있음을 알 수 있었다.

담지촉매의 ICP 분석 결과, 실리카의 소성온도가 높아질수록 담지되는 MAO의 양은 계속 감소함을 보였으나, 메탈로센의 양은 하이드록시기의 양이 가장 많은 200℃에서 소성된 실리카에 가장 많이 담지되고 400℃ 이상의 온도에서 소성된 실리카에는 메탈로센의 담지량의 1/3 가량으로 줄었으며 실리카 소성온도에는 관계없이 담지량이 거의 변하지 않았다.

Table 1은 중합 활성도 결과로 메탈로센 촉매가 가장 많이 담지된 200℃ 보다 400℃ 또는 600℃에서 메탈로센 당(g PE/mol Zr) 가장 높은 활성도를 보였다. 또한 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 400℃와 600℃에서 가장 크게 나타났다.

Table 1. Catalytic Activity of Cp₂ZrCl₂/SiO₂ for polyethylene(PE) polymerization

소성온도 (℃)	Catalytic Activity		
	g(PE) / g(Cat.)	g(PE) / g(Zr)	kg(PE) / mol(Zr)
200	4.75	749	69
400	7.14	4206	387
600	3.39	2607	240
900	3.78	1719	158

이와 같은 실험 결과로부터 200℃에서는 상대적으로 담체 표면의 하이드록시기가 과량 존재하여 MAO를 많은양 담지시킬 수 있지만 과량의 메탄(CH₄)기체가 발생하여 담지된 메탈로센 촉매를 메틸화(methylation)시킬 메틸기(CH₃)가 부족하게 되어 활성도가 감소한 것으로 생각된다. 그리고 900℃에서는 담체표면의 하이드록시기가 소량이고 상대적으로 많은 양의 실록산(siloxane, Si-O-Si)이 존재하므로 메탈로센이 MAO뿐만 아니라 실록산에도 흡착되어 전체적인 메탈로센의 양은 400℃와 600℃에서와 동일하지만 실록산에 흡착된 메탈로센은 활성중으로 변화되지 않아 중합에 참여하지 않는 것으로 생각된다. 특히 [Al]/[Zr]비가 가장 큰 600℃에서 보다 400℃에서 최고 활성도를 보인 것은 600℃ 보다 400℃에서 담지된 MAO의 양이 많기 때문에 MAO 위에 담지된 메탈로센의 양이 많다는 것을 의미하며 600℃에서는 900℃에서와 같은 실록산과의 흡착 현상이 400℃보다 많이 일어났다는 것을 의미한다. 즉, 고활성도의 담지촉매를 제조하기 위해서는 조촉매와 메탈로센이 일정 비

을 이상이 되도록 유지하면서 전체적인 양을 증가시키거나 메탈로센이 활성화된 상태에서 담지되어야 한다는 것이다.

4. 결 론

본 연구 결과 실리카 표면의 하이드록시기(OH)의 양은 소성온도와 반비례 관계가 있음을 알 수 있었으며, 실리카의 소성온도가 높아질수록 담지되는 MAO의 양은 계속 감소함을 보였으나, 400℃ 이상의 온도에서는 소성온도에는 관계없이 담지량이 거의 변하지 않음을 알 수 있었다. 폴리에틸렌(PE) 중합 결과 메탈로센 촉매가 가장 많이 담지된 200℃ 보다 400℃ 또는 600℃에서 메탈로센 당 (g PE/mol Zr) 활성도가 높았으며(Table 1), 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 400℃와 600℃에서 가장 크게 나타났다. 이와 같은 실험 결과로부터 200℃에서는 상대적으로 담체 표면의 하이드록시기가 과량 존재하여 MAO를 많이 담지시킬 수 있지만 과량의 메탄(CH₄) 기체가 발생하여 담지된 메탈로센 촉매를 메틸화(methylation)시킬 메틸기(CH₃)가 부족하게 되어 활성도가 감소한 것으로 생각된다. 특히 [Al]/[Zr]비가 가장 큰 600℃에

서 보다 400℃에서 최고 활성도를 보인 것은 600℃ 보다 400℃에서 담지된 MAO의 양이 많기 때문에 MAO 위에 담지된 메탈로센의 양이 많다는 것을 의미하며 600℃에서는 900℃에서와 같은 실록산과의 흡착 현상이 400℃ 보다 많이 일어났다는 것을 의미한다. 이상의 실험결과로부터 고효율도의 담지촉매를 제조하기 위해서는 조촉매와 메탈로센이 일정 비율 이상이 되도록 유지하면서 전체적인 양을 증가시키거나 메탈로센이 활성화된 상태에서 담체에 담지시키는 것이 좋다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] W. Kaminsky and F. Renner, Makromol. Chem. Rapid Comm., 14, 239, 1993.
- [2] C. Janiak, B. Rieger, R. Voelkel and H-G. Broun, J. Poly. Sci. Part A: Ply. Chem., 31, 2959, 1993.
- [3] K. Soga, H. J. Kim and T. Shiono, Macromol. Rapid Comm., 15, 139, 1994.
- [4] C. Janiak and B. Rieger, Die Angew. Makromol. Chemie, 215, 35, 1994.