

담지된 단일활성점 촉매

오 재 승

1. 서 론

메탈로센 화합물로 대표되는 단일활성점 촉매는 대부분의 경우 그 자체로는 틀루엔이나 지방족 탄화수소 같은 비극성 용매에 용해되는 착화합물로서 균일계 촉매의 하나라고 할 수 있다. 상업적인 중합 공정에서 균일계 촉매를 사용하는 경우는 대부분 중합용매(diluent)에 용해되는 결정화도가 낮은 고분자를 생산하거나 고분자 용융점 이상에서 운전하는 경우에 한정된다. 반면에 기존의 지글러-나타 촉매계는 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 담체(support) 입자에 분산되어 있는 불균일계 촉매이다. 이러한 기존 지글러-나타 촉매를 사용하는 상업 공정들, 특히 슬러리(slurry), 피상(bulk-monomer), 또는 기상(gas-phase) 중합 공정에서 고분자는 밀도 또는 결정화도가 높고 중합용매나 유동화기체 속에서 용해되지 않은 상태이다. 따라서 기본적으로 균일계인 단일활성점 촉매를 이들 공정에 적용하기 위해서는 공정의 특성에 맞추어서 용매에 용해되지 않는 적당한 담체를 사용하여 단일활성점 촉매를 담체 표면에 고정하는 담지촉매(supported catalyst) 형태로 변환할 필요가 있다. 이에 따라 각종 담체, 담지 방법, 중합 특성 등에 관하여 많은 연구가 되고 있으며, 활성이 높고, 입도분포가 좁고, 겔보기 밀도가 큰 담지촉매는 상업화 기술의 중요한 특허 항목이기도 하다.¹⁻⁴

본고에서는 지금까지 개발된 각종 단일활성점 촉매의 담지 기술을 간략히 소개하고 그 장단점을 비교하며, 담지화에 따른 중합 특성 및 공정상의 고려

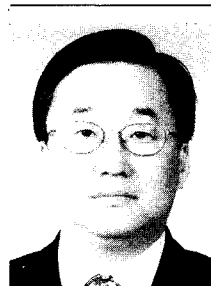
사항 등을 논의하고자 한다.

2. 담지촉매의 요건

2.1 중합 공정과 담지촉매

1991년 Exxon은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 생산하는 고압 공정(high pressure process)에 메탈로센 촉매를 적용하여 최초로 메탈로센 폴리에틸렌(mPE) 상업화에 성공하였다. 또한 Dow도 용액 공정을 이용하여 1993년 폴리에틸렌 제품을 상업 생산하였다. 이어서 1995년에는 Exxon이, 1998년부터는 Mitsui가 각각 기상 공정에서 메탈로센 촉매를 적용하여 선형저밀도 폴리에틸렌(mLLDPE)을 생산하고 있다. 국내에서는 1998년부터 LG화학이 슬러리 공정에서 mPE를 상업 생산하고 있다.

이들 기술은 모두 기존 공정에 촉매만을 바꾸어 적용하는 소위 "Drop-In Catalyst Technology"로서 공정의 특성에 따라 촉매 구조와 형태가 적절히



오재승

- 1974~ 서울대학교 공과대학 화학공학과
- 1978 (공학사)
- 1978~ 한국과학기술원 화학공학과
- 1980 (공학석사)
- 1984~ Iowa State University 화학
- 1988 공학과(공학박사)
- 1980~ 한국화학연구소 연구원
- 1983
- 1989~ (주)LG화학 기술연구원 폴리올
- 현재 레핀 연구소 소장

Supported Single-Site Catalyst

(주)LG화학 기술연구원 폴리올레핀 연구소(Jae Seung Oh, Polyolefin Research Institute, LG Chemical Ltd., Research Park, Moonji-Dong 104-1, Yuseong-Ku, Daejeon 305-380, Korea)

조절되어야 한다. 따라서 중합체가 중합반응기 내에 용해되어 있어 특별한 입자 형성이 필요없는 고압 공정과 용액 공정의 경우에는 메탈로센 촉매의 중합 용매에 대한 용해도가 충분하다면 균일계 형태로 직접 적용이 가능하다.⁵ 이 경우 상대적으로 높은 중합 온도에서 안정된 활성을 보이는 촉매가 필요하고, 반응기로부터 미반응 단량체를 회수하여 재순환시킬 때 열교환기 등에서 비정상 중합을 막기 위하여 반응기를 빠져 나온 촉매의 활성을 제거하는 방법 등이 단일활성점 촉매를 적용할 때 해결되어야 할 공정의 중요한 문제가 된다.

반면에 슬러리 중합, 과상 중합, 기상 중합 공정 등에서는 보통 고분자의 밀도와 결정화도가 크기 때문에 중합용매나 유동화 기체에 용해되지 않는다. 이러한 공정을 연속적으로 운전하기 위해서는 촉매를 반응기에 막히지 않고 잘 공급할 수 있도록 균일한 형태의 촉매 입자를 사용할 필요가 있고, 이를 위해서는 용매에 용해되는 균일계 형태의 촉매를 용매에 용해되지 않는 담체에 고정하여 사용하는 것이 편리하다. 또한 담지촉매는 중합체 입자를 균일하게 성장하게 함으로써, 고분자 입자가 용융되어 반응기 벽면이나 교반기에 들어 붙고, 큰 고분자 덩어리가 생성되어 기상 공정의 유동화 상태를 방해하고 반응기에서 중합체 배출을 어렵게 하는 파울링 발생을 감소시킨다. 그리고 단일활성점 촉매를 담지하게 되면 담지촉매 입도 분포와 닮은 중합체 입도 분포를 갖게 되며 겔보기 밀도가 큰 중합체를 생산하는 장점이 있다.

2.2 담지촉매의 필요 조건

담지촉매가 균일계 촉매와 유사한 고활성과 공중합 효율을 갖기 위해서는 담지 후에도 기본적인 단일활성점 촉매 구조가 유지되어야 하며, 반응기 파울링을 막기 위해서는 중합 과정에서 촉매가 담체에서 분리되지(leaching) 않아야 한다. 또한 담체의 형태에 따라 고분자가 형성되므로 중합체의 입도, 입도 분포, 겔보기 밀도 등은 담지촉매의 입자 형상과 기계적 성질에 따라 좌우된다. 그리고 경제적인 담지촉매 제조를 위하여 담체 가격이 저렴할 필요가 있다.

담지촉매의 활성도와 중합체의 형상은 담체의 화학 조성 및 표면의 화학적 성질, 담체 입자의 형상(입도 및 입도 분포, 기공 크기 및 분포, 기공 부피와 표면적 등), 기계적 성질(분쇄성) 등에 영향을 받는다. 또한 촉매를 담체에 고정시키기 위한 결합

의 성질(물리적 흡착, 이온 결합, 공유 결합 등)과 담지 후 활성점의 안정성과 분포 등도 중요한 인자이다. 때로는 담지촉매를 예비 중합하여 초기 중합 속도와 입자 형상을 제어하기도 한다

2.3 담체의 종류

담체로는 화학적으로 불활성인 각종 무기 및 유기 화합물이 사용될 수 있다. 무기 담체로는 실리카,⁶ 알루미늄, 염화마그네슘, 제올라이트⁷ 등이 있는데, 여기에 MAO, 각종 알킬알루미늄 또는 실란 커플링제를 사용하여 표면을 개질한 변성 담체가 사용되기도 한다.

기존 Phillips 촉매에 사용되고 있는 실리카는 고분자 입자 형성이 양호하기 때문에 단일활성점 촉매의 담지에도 가장 많이 사용되는데, 열처리 조건에 따라 표면에 존재하는 수산기의 양과 형태가 달라지며 이에 따라 실리카 표면 성질도 달라진다. **그림 1** 과 같이 열처리 온도에 따라 구조와 농도가 다른 실란올(Si-OH)이 존재하는데 이들을 복수형(비탈수 실리카), 수소 결합형(600 °C 이하에서 탈수), 또는 고립형(600 °C 이상에서의 탈수)으로 나눌 수 있다.

일반적으로 실리카는 단일활성점 촉매 화합물과 반응하여 Si-O-M(M=Metal) 기능을 이루고 이를 조촉매로 활성화하면 활성촉매로 사용할 수 있다. 그러나 많은 경우 이 수산기가 단일활성점 촉매 화합물을 분해하여 중합 활성을 잃어버리게 할 수 있다.⁸ 이러한 표면의 수산기는 여러 가지 시약으로 제거될 수 있는데, AlMe₃, AlMe₂Cl, MAO, Me₂(n-Octyl)SiCl(c-C₆H₁₁)₂Si(OMe)₂, hexamethyldisilazine 등이 사용되고 있다. 한편 표면의 수산기는 조촉매인 MAO를 우선 담지할 경우 담지된 MAO 양을 증가시킬 수 있어 결과적으로 중합에 도움이 되기도 한다.

염화 마그네슘은 기존 지글러-나타 촉매에서 널리 사용되는 담체이나 단일활성점 촉매에 대하여는 실리카 만큼 많이 연구되지 못하였다. MgCl₂는 특별한 기능을 갖고 있지 않기 때문에 다양한 방법으로 다공성 MgCl₂를 제조한 후 단일활성점 촉매 화합물과 알킬알루미늄 또는 MAO를 물리적으로 흡착

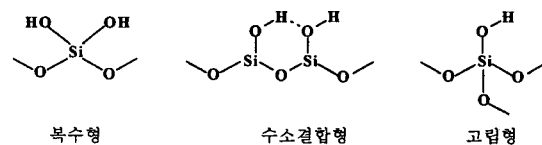


그림 1. 실리카의 Si-OH.

하여 담지한다.⁹

한편 무정형인 실리카와 달리 제올라이트는 균일한 구조와 기공 크기를 갖고 있어 담체로서 많은 관심을 끌고 있다.¹⁰ 특히 제올라이트의 양이온(Na^+ , H^+ , NH_4^+)은 이온 교환이 가능하기 때문에 담체를 전자적으로 제어하는 방법으로도 이용된다. 최근에는 생성된 고분자의 배향 또는 결정 구조를 조절할 수 있는 특이한 기하 구조의 담체가 보고되었다.¹¹ 즉 균일한 벌집 모양의 구조를 갖는 mesoporous 실리카에 담지된 메탈로센 촉매는 결정성 나노섬유(nanofiber) 형태의 선형 폴리에틸렌을 생성할 수 있는데, 이 경우 담체는 일종의 나노 압출기(nano-extruder)의 기능을 하고 있다. 그리고 montmorillonite, hectorite, mica 등의 clay도 단일활성점 촉매의 담체로 사용될 수 있다. 간단한 예로 clay를 AlMe_3 와 접촉시킨 후 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlMe}_3$ 혼합물과 반응시키면 담지된 활성촉매가 얻어진다.¹² 이때 clay를 이온 교환하거나 열처리함으로써 담지 특성을 바꿀 수 있다.

또한 유기 담체로는 주로 폴리스티렌(PS)과 폴리에틸렌이 사용되며 공중합이나 고분자 개질의 방법으로 담지를 위한 작용기를 도입한다.¹³ 즉 극성기로 치환된 PS는 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ 촉매계에 대하여 극성기가 없는 경우와 비교하여 촉매 담지에 더욱 효율적이라고 알려져 있다.¹⁴ 특히 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ 촉매계에서 기능기의 성질은 에틸렌-1-헥센 공중합체의 분자량에 큰 영향을 미치는데 극성기가 있으면 melt index (MI)가 증가(평균 분자량이 감소)한다고 보고되었다. 그리고 특별한 담체를 사용하지 않고 비닐기를 갖는 메탈로센 화합물을 자체 중합하여 일종의 고분자 담지촉매로 사용되는 경우도 있다.¹⁵ 또한 Cp_2ZrCl_2 촉매를 MAO 또는 AlMe_3 로 처리된 시클로헥스트린에 담지하여 에틸렌 중합에 사용할 수 있다.¹⁶ 이 밖에 talc, MgCO_3 , CaCO_3 등도 메탈로센-MAO 촉매계의 담체로 사용될 수 있으며, 압출시 첨가되는 충전제를 담체로 사용하여 고분자내 충전제의 분산을 양호하게 할 수도 있다.

3. 담지 방법

담지 방법은 크게 물리적 흡착을 이용하는 방법과 화학적 결합을 이용하는 방법으로 나누어 볼 수 있으며, 담체를 기준으로 촉매와 조촉매 각각의 접촉

순서에 따라 아래와 같이 분류할 수 있다.

- 담체/조촉매/촉매 (1)
- 담체/촉매/조촉매 (2)
- 담체/(촉매+조촉매) (3)
- (담체+촉매)/조촉매 (4)
- 기타 담지 방법 (5)

여기에서 “/”는 담지에 필요한 접촉 순서이고, “+”는 반응을, “()”는 우선 반응을 의미한다.

3.1 담체/조촉매/촉매

담체에 MAO 같은 조촉매를 우선 담지시킨 후 금속착체와 반응시키는 방법은 불균일계 단일활성점 촉매를 만드는 가장 오래된 방법이다.^{17,18} 예를 들어 실리카를 MAO/톨루엔 용액과 반응시키고 여액을 걸러낸 후 이를 톨루엔 또는 지방족 탄화수소 용매에 용해된 지르코노센과 반응시켜서 담지촉매를 만드는데, 이는 기상 공정의 에틸렌 중합 또는 공중합에 바로 사용될 수 있다. 이 방법의 변형으로 수분이 흡착된 실리카 표면을 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum, TMA)과 반응시켜 in-situ로 실리카 표면에 고정된 MAO를 제조하고 이를 담지 반응에 이용하는 연구가 보고되었다.¹⁹ 이 경우 고정된 MAO의 양은 실리카 표면의 물의 양, 물과 AlMe_3 의 비, 담지 후 세척 과정 등을 통하여 조절될 수 있다. 또한 담지된 MAO는 화학적으로 개질이 가능하다. 예를 들면 실리카에 담지된 MAO는 비스페놀-A와 같은 가교제와 반응하고 이렇게 개질된 MAO 담체는 균일한 구형의 고분자 입자를 생성하는데 비하여, 그렇지 않은 경우는 굵은 입자 덩어리를 생성하였다.²⁰

위와 같이 담체/조촉매/촉매 순으로 접촉시키는 담지 방법은 조촉매가 담체 표면에 물리적/화학적으로 고정되어 있고 촉매는 균일계와 마찬가지로 조촉매와 이온 결합의 형태로 존재하므로 상대적으로 높은 활성을 보인다.²¹ 또한 중합 반응기에 추가로 MAO를 사용할 필요가 없는 단일상 촉매를 제조할 수 있으므로 기존 슬러리나 기상 공정에 적용하기가 용이하다. 그러나 담체로부터 촉매의 분리를 완전히 막을 수 없어 반응기 파울링이 발생하는 경우가 있고, 조촉매로 MAO를 사용할 경우 MAO에 의한 사슬 전이로 인하여 고분자량의 중합체 형성이 어려우며, 조촉매가 1회 중합 후 반응기 밖으로 방출되어 모두 소모되므로 경제성의 문제점이 있을 수 있다.

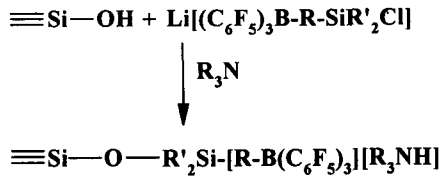


그림 2. 보론 조촉매의 담지 반응.

활성화된 촉매가 담체에서 분리되지 않도록 하는 방법의 하나는 조촉매를 담체에 공유 결합으로 묶는 방법이다. 이를 위하여 그림 2와 같이 부분적으로 수산기를 갖고 있는 실리카와 불소화된 보론 조촉매와 반응시켜 고정된 보론 조촉매를 형성한 후 Cp_2ZrCl_2 를 이 담체 표면에 접촉하여 활성화 촉매를 얻는다. 또한 그림 3에서와 같이 공유 결합으로 고분자에 고정된 음이온을 이용할 수 있다. 이 경우 슬러리 중합시 반응기 파울링을 일으키지 않는 것으로 보고되었다.

3.2 담체/촉매/조촉매

이 방법은 촉매가 담체에 물리적이거나 화학적으로 고정될 수 있을 때 사용하는 방법이다. 그림 4와 같이 실리카를 담체로 사용하는 경우 실리카 표면의 수산기와 메탈로센 촉매가 반응하면 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{MClCp}_2$ 가 생성되고 이것을 MAO와 접촉시키면 활성화촉매가 된다.²²

앞에서 살펴본 담체/조촉매/촉매 방법은 촉매가 조촉매와 우선 접촉함으로써 균일계 중합과 유사한 특성을 보이는데 반하여, 담체/촉매/조촉매 방법은 촉매가 담체 표면에 직접 결합함으로써 표면 조건에 보다 직접적인 영향을 받는다. 그러므로 담체의 건조 온도, 담지 반응 시간, 온도, 용매 등이 담지 효율에 중요한 인자로 작용한다. 담지 반응에서 활성화된 양이온 화합물이 실리카 표면의 수산기와 결합하거나 부반응으로 수산기가 메탈로센의 염소와 반응하여 염소를 모두 제거하게 되면 촉매 활성이 없어지게 된다. 따라서 이 방법은 촉매 활성이 낮고 촉매 소모량이 많다. 또한 슬러리 공정의 경우 활성화된 메탈로센 촉매가 용매에 용해되어 담체로부터 분리되고 균일계 중합을 일으킴으로써 형상이 불량한 입자가 형성되어 겔되기 밀도가 낮아지고, 심각한 반응기 파울링을 유발하기도 한다. Kaminsky는 이 방법으로 프로필렌을 중합시 균일계 중합에 비해 분자량이 크게 증가하는 것으로 보고하였다.²³

3.3 담체/(촉매+조촉매)

이 방법은 반응 용매 중에서 촉매와 조촉매를 우

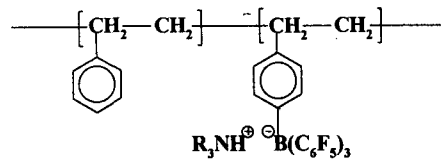


그림 3. 고분자에 고정된 보론 조촉매.

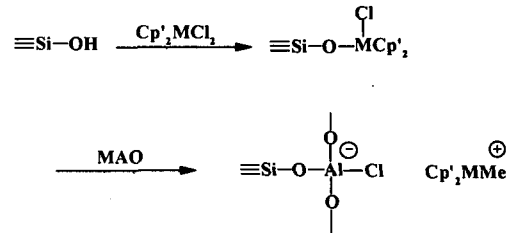


그림 4. Silica/ $\text{Cp}'_2\text{MCl}_2$ /MAO 촉매계.

선 접촉시켜 활성화시킨 후, 이 용액을 담체에 가하는 방법으로서 촉매나 조촉매 어느 쪽이 고정화되어 있는 것이 아니고, 촉매를 용액 중에서 직접 활성화 시킴으로써 활성점 수를 극대화시킬 수 있는 장점이 있다.²⁴ 또한 담지에 사용되는 용매를 최소화함으로써 부산물을 줄이고 담지촉매 제조를 신속히 하는 방법도 개발되었다. 이 방법은 반응기 파울링이 줄어들고 활성화촉매의 장기간 보관이 가능하다고 알려져 있다.²⁵

3.4 (담체+촉매)/조촉매

최근에는 단일활성점 촉매 화합물의 리간드에 기능기를 도입하고 이를 유기 또는 무기 담체의 작용기와 반응시켜서 공유 결합의 형태로 담지하는 방법들이 개발되고 있다.²⁶⁻²⁹ 이러한 방법으로 제조된 메탈로센 촉매는 담체에 공유 결합으로 단단히 고정되어 담체로부터 분리가 최소화되고 슬러리 공정에 적용시 반응기 내부의 파울링이 거의 없다. 이러한 기능기는 메탈로센 화합물의 시클로펜타디엔 고리나, 안사(ansa)-메탈로센의 연결다리, 또는 모노 시클로펜타디엔과 비메탈로센 화합물의 이성 원자(heteroatom)에 부착할 수 있다. 실리카를 담체로 사용하는 경우에는 실리카가 원래 갖고 있는 표면의 수산기를 이용하는 방법이 가장 일반적이다. 즉 실리카 표면의 수산기(SiO_2-OH)는 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 메탈로센 화합물 리간드에 있는 기능기와 반응하여 공유 결합을 형성함으로써 메탈로센 촉매를 실리카 표면에 고정시킬 수 있다.²⁶ 그러나 이 방법은 담지 반응이 반드시 원하는 기능기 사이에만 일어나는 것이 아니고 염소와 같은 메탈로센

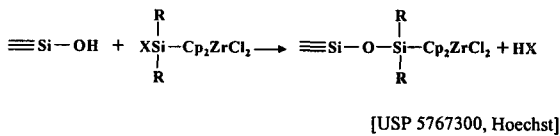
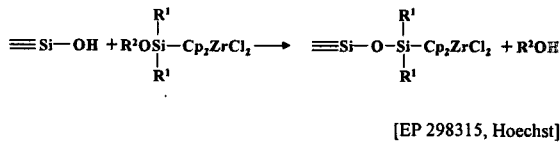


그림 5. 실리카 표면의 수산기와 메탈로센 화합물 리간드 기능기 사이의 반응을 이용한 담지 방법.

화합물의 다른 리간드와도 일어날 수 있기 때문에, 비활성종을 형성하여 담지 효율이 낮고, 담지 반응의 부산물인 알코올과 할로겐화합물이 촉매독으로 작용할 수 있어서 촉매 활성이 낮은 문제점이 있다.

실리카 표면의 수산기를 이용하는 방법의 변형으로서 두 개의 기능기를 갖고 있는 표면처리제를 사용하여 실란올을 하나의 기능기와 반응시키고 나머지 기능기와 메탈로센 화합물을 반응시켜 공유 결합으로 담지할 수도 있다.²⁷

또한 **그림 6**과 같이 담체의 기능기를 이용하여 담체 표면에 리간드를 결합시키고 여기에 순차적으로 금속화 반응을 통하여 메탈로센 화합물을 조립하는 방법도 보고되었다.²⁸ 이 방법은 담지할 때 부반응과 부산물을 상당히 줄일 수 있을 것으로 예상되나, 담체 표면에서의 메탈로센 합성 수율이 극히 낮은 단점이 있는 것으로 알려졌다.

최근에는 실리카 표면의 실록산기(Si-O-Si)도 반응성이 있음이 보고되어^{29,30} 이를 이용하는 방법이 개발되었다.³¹ 실리카는 800 °C 정도의 고온에서 열처리 되어 표면의 수산기 양을 최소화하고 실록산기와 메탈로센 촉매의 리간드와의 반응을 통하여 담지되는데 **그림 7**에서 보는 바와 같이 담지 반응의 부산물이 생성되지 않는 장점이 있다.

3.5 기타 담지 방법

3.5.1 조촉매가 없는 담지촉매

Marks 등은 탈수된 알루미늄에 흡착된 Cp*₂ThMe₂(Cp* = η⁵-C₅Me₅) 모델 화합물의 구조 및 반응성에 관해 연구하였는데, 루이스 산성을 띠는 알루미늄 표면이 불포화된 양이온성 종([Cp*₂ThMe]⁺)을 형성하며, 다른 조촉매가 사용되지 않더라도 충분히 에틸렌 중합이 이루어짐을 관찰하였다.³² 또한 강한 Brønsted 산성을 가지는 sulfated zirconia 표

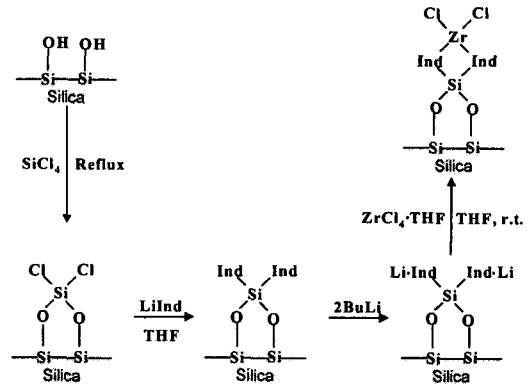


그림 6. 담체 표면에서 순차적인 메탈로센 촉매의 합성.

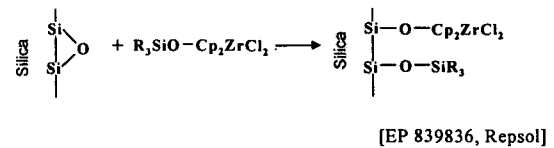
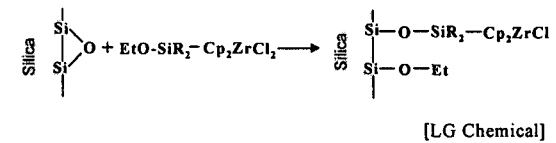


그림 7. Siloxane group을 이용한 담지촉매 제조.

면도 조촉매 없이 메탈로센 화합물들을 활성화하여 양이온성 촉매종을 형성하는 예가 알려져 있다.³³

3.5.2 담체가 없는 담지촉매

MAO 자체가 담체 및 조촉매의 역할을 동시에 수행한다면 실리카와 같은 무기 담체가 사용되지 않더라도 담지촉매가 제조될 수 있다. 실제로 MAO가 녹아있는 톨루엔 용액에 n-데칸과 같은 불활성 탄화수소 및 *h*-히드로퀸, α,ω-디올과 같은 가교제를 가하여 균일한 입자를 갖는 MAO 침전물이 얻어지는데, 메탈로센 화합물을 이러한 고체 MAO에 직접 담지하여 활성화할 수 있다.³⁴ 고체 MAO 입자를 제조하는 다른 방법으로는 계면활성제 존재하에서 물과 트리메틸알루미늄의 반응을 이용하는 것인데, 계면활성제의 종류에 따라 MAO 입자 직경을 5~20 미크론 수준으로 쉽게 조절 가능하다는 장점이 있다.³⁵

4. 담지촉매의 중합 특성

일반적으로는 담지촉매의 분자적인 특성이 균일계

단일활성점 촉매와 동일하다면 가장 바람직하겠으나, 활성화된 담지촉매는 배위적으로 불포화된 양이온으로서 중합에 참여하기 때문에 담지촉매의 중합 특성은 이 양이온에 영향을 미칠 수 있는 담체 주변 환경에 따라 좌우된다. 따라서 담체에 금속착화합물을 담지시키고 이를 활성화하는 방법에 따라 중합 특성이 달라진다고 볼 수 있다. 그러나 분석 방법상의 한계로 담체 표면의 촉매 구조를 명확히 알 수 없고 현재는 단지 다양한 구조를 가정하여 중합 활성점의 특성을 추론할 수 밖에 없다.

담지 단일활성점 촉매의 중합 특성상 가장 큰 차이는 균일계 촉매와 비교하여 중합 활성이 10~50% 정도로 상당히 낮다는 것이다. 이는 일반적으로 균일계 촉매와 비교하여 담지촉매의 경우 내부 기공으로 단량체가 확산되어야 하기 때문에 균일계와 비교하여 그 양이 줄어들기 때문으로 생각된다. 그러나 불균일화에 따른 활성점 감소도 활성 저하의 또 다른 원인으로 생각된다. 즉 담지 과정에서 촉매점이 비활성화되어 다시 조촉매와 접촉하여도 재생되지 않는 것이다. Tait에 의하면 균일계 용액에서는 MAO에 의하여 91%의 지르코노센이 활성화되나, 실리카에 담지되었을 때는 활성점 농도가 전체 담지된 지르코늄의 9%에 불과하다고 한다.³⁶ 활성 촉매가 담체 표면의 전자적인 환경으로부터 받는 영향을 줄이기 위하여 **그림 8**과 같이 담체와 촉매 사이에 적합한 간격자(spacer)를 도입하여 적당한 거리를 띄어 놓으면 촉매 활성도가 증가될 수 있다.^{37,38} 이러한 방법으로 담지하게 되면 활성점의 성질이 다소 다르게 되어 분자량 분포가 넓어지고, 생성된 중합체의 분자량이 증가하는 효과도 있다.

이러한 중합 특성을 논의할 때 신중히 고려해야 할 사항은 담지촉매의 안정성이다. 즉 담체로부터 촉매의 분리가 다소라도 있는 경우는 중합이 균일계와 불균일계 두 가지 경로로 진행되므로 이중 분자량 분포를 갖게 되거나, 균일계 중합 활성도가 불균일계 담지촉매에 비교하여 매우 크기 때문에 담지촉매의 중합 활성도에 관한 정확한 결과를 얻지 못할 확률이 크다.

다음으로 고려되어야 할 사항은 단일활성점 촉매의 경제성이다. 메탈로센 촉매 성능은 메탈로센 화합물에 비해 수십 내지 수천 배 사용되는 MAO 조촉매의 사용량에 따라 결정되는데 담지촉매는 MAO를 조촉매로 사용할 경우 그 사용량을 크게 줄일 수 있다. 메탈로센 촉매를 사용하여 균일계 중합을 할

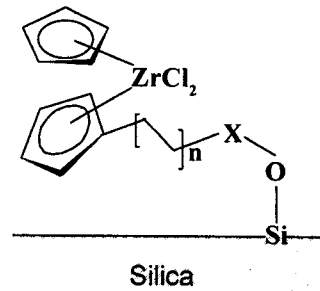


그림 8. 간격자를 도입한 담지 메탈로센 촉매.

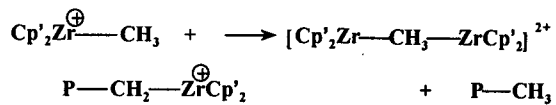


그림 9. 단일활성점 촉매의 비활성화 반응.

경우 **그림 9**와 같은 양이온형 촉매종 사이의 비활성화 반응을 막기 위해서 일반적으로 알루미늄/촉매 금속의 비가 1,000~10,000 정도 과량의 MAO가 필요하다. 그러나 담지촉매는 담체에 중합 활성점을 고정함으로써 중합 활성점 사이의 상호작용을 막을 수 있기 때문에 알루미늄/촉매 금속의 비를 더욱 경제적인 50~300 수준까지 낮출 수 있는 것으로 알려졌다.³⁹ 또한 일반적인 알킬알루미늄(alkylaluminum)을 사용하여도 MAO를 대체하여 그 사용량을 크게 줄일 수 있다는 보고도 있으나, MAO는 조촉매로서의 작용만 아니라 중합 매질에 존재하는 산소와 수분같은 촉매독을 제거하는 역할도 하므로 사용하는 용매의 정제 정도에 따라 그 효과가 크게 좌우된다. 따라서 담지촉매의 활성도는 단일활성점 촉매 화합물에 해당하는 중심 금속의 몰당 $[g(\text{PE})/\text{mol}(\text{metal})\cdot\text{hr}]$ 으로 표시하는 것만으로는 비교가 쉽지 않고, 담지촉매의 그래프당 $[g(\text{PE})/g(\text{cat})\cdot\text{hr}]$ 또는 MAO에 해당하는 알루미늄의 몰당 $[g(\text{PE})/\text{mol}(\text{Al})\cdot\text{hr}]$ 활성도로서 함께 비교하는 것이 담지촉매의 특성을 파악하는데 편리하다.

그리고 단일활성점 촉매는 기존 지글러-나타 촉매와 비교하여 공단량체와 수소에 대한 반응성이 크게 다르기 때문에 반응기 파울링과 공정 이상을 막기 위해서 몇 가지 유의할 사항들이 있다. 특히 지글러-나타 촉매에서 메탈로센 촉매로 교체하는 경우 분자량 조절제로 사용되는 수소의 반응성이 상대적으로 작은 지글러-나타 촉매는 수소 반응성이 큰 (따라서 수소 분압이 낮은) 메탈로센 촉매 중합 조

건에서 초고분자량의 고분자를 생성하여 메탈로센 제품의 품질을 저하시키는 원인이 된다. 이 경우 두 번째 촉매를 투입하기 전에 첫 번째 촉매에 의한 중합이 완전히 중단되어야 하며, 이를 위하여 물, 메탄올, 젖은 실리카, CO 같은 소량의 촉매독을 기상 공정에 공급하여 반응기 내의 촉매를 죽인다.^{40,41} 기상 공정과 슬러리 공정의 반응기 파울링은 폴리실록산이나 긴 사슬을 갖는 이민, 또는 1,2-디메톡시벤젠 같은 정전기 방지제를 적당량 가하여 방지하거나 제거할 수 있다.⁴² 이러한 시약들은 반응기에 촉매를 도입하기 전에 촉매에 직접 가하거나,⁴³ 중합 용액에 주입되기도 한다.⁴⁴

단일활성점 촉매로 중합된 고분자는 분자량 및 조성 분포가 좁기 때문에 투명도, 충격강도, 내환경성 등이 좋으나 고분자량일 때는 가공성이 낮고 melt fracture가 생기는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 일반적으로는 반응기 조건이 다른 2개의 반응기를 이용한 순차(cascade) 중합을 하여 이중 분자량 분포를 얻는다. 그러나 수소와 공단량체에 대한 반응성이 다른 2개의 촉매를 동시에 반응기에 투입하여 유사한 이중 분자량 분포를 얻을 수도 있다. Hf와 Zr을 중심 금속으로 갖는 2개의 메탈로센 촉매를 동일한 담체 위에 담지시키기도 하고⁴⁵ 동일한 금속을 사용하되 리간드 구조만 다른 2개의 촉매를 하나의 담체에 담지시키는 방법들이 개발되었다.⁴⁶ 단일활성점 촉매는 중합 초기에는 촉매 활성이 극히 크기 때문에 반응열을 격렬하게 발생하여 촉매 입자가 미세하게 깨져 반응기로부터 유출되거나, 반대로 중합체가 녹아 붙어서 덩어리가 되어 기상 공정의 운전을 방해하고 벽에 달라 붙어 열전달을 방해하는 등의 문제점을 일으킨다. 이를 해결하기 위한 방법으로 상온 또는 그 이하에서 낮은 압력으로 단량체를 공급하여 예비 중합을 하기도 한다. 예비 중합된 고분자는 촉매 주위에 단량체의 급속한 확산을 막아서 중합이 원활하게 진행되고 생성된 고분자의 입자를 개선하는 효과가 있다.⁸

5. 결 론

이상에서 살펴 본 바와 같이 최근 급속히 진행되고 있는 단일활성점 촉매의 상업화 과정에서 단일활성점 촉매에 적합한 새로운 공정의 개발보다는 기존 공정에 단일활성점 촉매를 변형하여 적용시키는 연

구가 주로 이루어지고 있으며, 이러한 맥락에서 특히 슬러리 공정과 기상 공정의 경우 담지촉매가 중요한 연구 항목이 되고 있다. 현재까지 담지촉매를 적용한 다수의 상업 생산이 성공적으로 이루어져 왔지만 아직 해결해야 할 과제가 많은 것도 사실이다. 대표적인 예로는 균일계 촉매보다 현저히 낮은 담지촉매의 활성을 증가시키는 것과 새로운 중합 특성을 갖는 담체의 개발이라고 할 수 있다.

단일활성점 촉매의 중요성은 촉매의 특성을 이해함으로써 고분자 물성을 원하는 방법으로 향상시키기 위하여 합리적인 방법으로 촉매 구조를 바꿀 수 있다는 데 있다. 이러한 단일활성점 촉매를 슬러리와 기상 공정에 성공적으로 적용하기 위해서는 각종 담체, 담지 방법, 중합 특성 등에 대한 전반적인 장단점을 이해해야 하며, 또한 상업화 과정에서는 담지촉매의 경제성도 함께 고려되어야 한다. 담지촉매는 단일활성점 촉매를 공정에 적용하는데 있어서 제한 조건이 될 수도 있지만, 조촉매 사용량의 감소, 고분자량 중합, 고분자 물성 제어 등 새로운 기술적인 가능성을 보여주기도 한다.

참 고 문 헌

1. J. S. Oh, *Chemworld*, **38**, 17 (1998).
2. J. S. Oh, *Polymer Science and Technology*, **11**, 23 (2000); D.-H. Lee, *Chemworld*, **38**, 27 (1998).
3. M. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
4. G. G. Hlatky, *Chem. Rev.*, **100**(4), 1347 (2000).
5. SRI International, "Metallocenes: Catalysts for the New Polyolefin Generation", Multiclient Project, 3536 (1993).
6. S.-K. Ihm, K.-J. Chu, and J.-H. Yim, in "Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", K. Soga and M. Terano, Eds., Elsevier-Kodansha, Tokyo, 1994.
7. S. I. Woo, Y. S. Ko, and T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995).
8. T. J. Burkhardt, J. L. Brienen, G. G. Hlatky, W. Spaleck, and A. Winter, PCT Int. Appl. 94/28034 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 170550 (1995).
9. S. Sensarma and S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 323 (1999).
10. (a) S. I. Woo, Y. S. Ko, and T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995), (b) S. I. Woo and Y. S. Ko, USP 5,869,417 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 168778 (1999).
11. K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*, **285**, 211 (1999).

12. T. Suzuki and Y. Suga, *Polym. Prep.*, **38**(1), 207 (1997).
13. S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer, and A. J. Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).
14. E. Albizzati, L. Resconi, T. Dall'Occo, and F. Piemontesi, Eur. Pat. Appl. 633, 272 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 113084 (1995).
15. H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1703 (1999).
16. D.-h. Lee and K.-b. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994); D.-h. Lee and K.-b. Yoon, *Macromol. Symp.*, **97**, 185 (1995).
17. H. C. Welborn, USP 4,808,561 (1989); *Chem. Abstr.*, **106**, 157033 (1987).
18. T. Takahashi, USP 5,026,797 (1991); *Chem. Abstr.*, **111**, 58539 (1989).
19. D.-h. Lee, S.-y. Shin, and D. H. Lee, *Macromol. Symp.*, **97**, 195 (1995).
20. E. Ernst and J. Reussner, Eur. Pat. Appl. 787,746 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 176847 (1997).
21. Exxon, USP 5,635,437, 5,183,867, 5,001,205, and 4,871,750; LG Chemical, WO 9, 821, 248.
22. N. G. Dufrenne, J. P. Blitz, and C. C. Meverden, *Microchem. J.*, **55**, 192 (1997).
23. W. Kaminsky and F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 239 (1993).
24. T. J. Burkhardt and W. B. Brandley, USP 5,635,437 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 225666 (1997).
25. Exxon, USP 5,240,894, 5,665,665, and 5,721,184.
26. Hoechst, Eur. Pat. Appl. 298,315 and USP 5,767, 300.
27. K. Soga, H. J. Kim, and T. Shiono, *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347, (1994).
28. A. Munoz-Escalona *et al.*, *Metallocenes Europe '98*, Düsseldorf, Germany (1998); Repsol, USP 5,824, 620.
29. L. H. Dubois and B. R. Zegarski, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1190 (1993); J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2112 (1995).
30. B. Y. Lee and J. S. Oh, *Macromolecules*, **33**, 3194 (2000).
31. Repsol, Eur. Pat. Appl. 839,836; LG Chemical, Patent Pending.
32. P. J. Tossano and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 653 (1985).
33. H. Ahn and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 13533 (1998).
34. K. Soga *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 849 (1996).
35. B. Lu, J. Wang, X. Hong, and Z. Jing, U. S. Patent 5728640 (1998).
36. P. J. T. Tait, M. G. K. Monteiro, M. Yang, and J. L. Richardson, *Proceedings of MetCon 96*, Houston, TX, 12-13 June, 1996.
37. B. Y. Lee and J. S. Oh, *J. Organomet. Chem.*, **552**, 313 (1998).
38. D.-h. Lee *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1071 (1999).
39. (a) J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym., Sci., A. Polym. Chem.*, **29**, 1603 (1991), (b) W. Kaminsky, *Macromol. Symp.*, **97**, 79 (1995).
40. (a) A. K. Agapiou, M. E. Muhle, and G. T. Renola, USP 5,442,019 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 65073 (1995), (b) M. E. Muhle, A. K. Agapiou, and G. T. Renola, USP 5,672,666 (1997); *Chem. Abstr.*, **126**, 104568 (1997).
41. S. Ohtani, K. Doi, T. Arase, and R. Yamamoto, Eur. Pat. Appl. 829,491 (1998); *Chem. Abstr.*, **128**, 205255 (1998).
42. M. Takeuchi, Y. Obara, M. Kotoh, and M. Ohwaki, USP 5,270,407 (1993); *Chem. Abstr.*, **116**, 129908 (1992).
43. (a) K. Agapiou, C. I. Kuo, M. E. Muhle, and A. N. Speca, PCT Int. Appl. 96/11960 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 59377 (1996), (b) A. N. Speca and J. L. Brinen, PCT Int. Appl. 96/11961 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 59378 (1996).
44. (a) D. Fischer, H. Frank, M. Lux, and R. Hingmann, Eur. Pat. Appl. 803,514 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 346795 (1997), (b) H. L. Kiu, F. D. Hussein, and C. C. Williams, Eur. Pat. Appl. 811,638 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 61923 (1998).
45. J. D. Kim, J. B. P. Soares, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 331 (1999).
46. E. S. Shamsoum and C. G. Bauch, USP 5,847,059 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 95833 (1998).