

## 메탈로센 담지촉매의 제조 및 폴리에틸렌 중합활성도 고찰

홍지녀\* · 하진욱\*

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

Jee-Nyu Hong\* and Jin-Wook Ha\*

**요 약** 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°C 보다 400°C 또는 600°C에서 메탈로센 당(g PE/mol Zr) 활성도가 높았으며, 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 400°C와 600°C에서 가장 크게 나타났다.

#### 1. 서 론

메탈로센 촉매는 지글러-나타 촉매의 연장선상에서 소위 4세대 촉매로 일컬어지는 촉매로, 1980년 메틸알루미늄옥사이드(이하 'MAO'로 표기)를 조촉매로 사용하여 높은 활성을 나타낸다는 사실[1]이 발견된 이후 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 보론(B) 음이온계의 조촉매 및 고활성도, 고입체규칙성의 조절이 가능한 새로운 형태의 메탈로센 촉매 및 비메탈로센 촉매들이 많이 연구되었다[2-4]. 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 파울링 현상, 생성 고분자의 낮은 벌크 밀도, 과량의 MAO 사용 등의 문제점을 해결하지 못하고 있다. 최근 균일계 촉매의 이러한 단점을 해결하기 위하여 메탈로센 촉매를 담체에 흡착시켜 중합촉매로 사용하는 메탈로센 담지촉매에 관한 연구가 많이 수행되고 있다[5-9].

메탈로센 담지촉매는 담체의 크기와 담체 표면의 활성점의 수를 조절함으로써 촉매의 morphology 조절이 가능할 뿐만 아니라 열안정성과 저장성이 우수하며 슬러리 가스상 공정에 적용이 가능하다는 장점이 있다. 메탈로센 담지촉매의 담체로는 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미늄산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 마그네시아(MgO) 등이 사용되는데 이 중 실리카는 다른 담체에 비하여 다루기 용이하기 때문에 가

장 많이 사용되고 있다[9].

실리카 표면에는 Fig. 2와 같이 소성온도에 따라 정량적으로 조절할 수 있는 과량의 수분(H<sub>2</sub>O) 및 하이드록시기(OH<sup>-</sup>)가 있는데, OH<sup>-</sup>의 역할은 Fig. 3에서와 같이 촉매 및 조촉매를 담체의 표면에 흡착시키는 것이다. 실리카 표면의 OH<sup>-</sup>를 조절하는 방법으로 진공상태에서의 열처리와 비활성기체(N<sub>2</sub> 또는 Ar등) 분위기에서의 열처리가 많이 응용되고 있다. 이러한 열처리법외에도 트리메틸크로로실란, 사염화실란 등을 사용하는 화학처리법도 사용하는데, 사용된 화합물들은 담체 표면의 H<sub>2</sub>O 및 OH<sup>-</sup>와 반응하여 반응기의 수를 조절하는 역할을 한다.

본 연구에서는 진공 열처리법으로 처리한 Davison 952 실리카를 사용한 담지촉매를 제조하여 폴리에틸렌(PE)의 중합활성도를 고찰하였다. 본 연구의 목적은 소성온도에 따른 실리카 표면의 OH<sup>-</sup> 양의 변화, 실리카 표면처리에 따른 조촉매(MAO)와 메탈로센 촉매 담지량의 변화 및 PE 중합활성도와의 상관관계를 고찰하는 것이었다.

#### 2. 실험

##### 2.1 담체의 표면 처리

본 연구에서는 일본 Junsei Chemical Co. Ltd.에서 제조한 지르코노센(Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)을 메탈로센으로, 메틸알루미늄옥사이드(MAO)를 조촉매로 사용하였다. 담체로 pore 크기 및 표면적이 매우 커서 많은 양의 메탈로센 및 조촉매를 담지할 수 있는 Davison 952 실리카(surface area, 280-355 m<sup>2</sup>/g; average particle size, 37-150 μm;

\*순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부

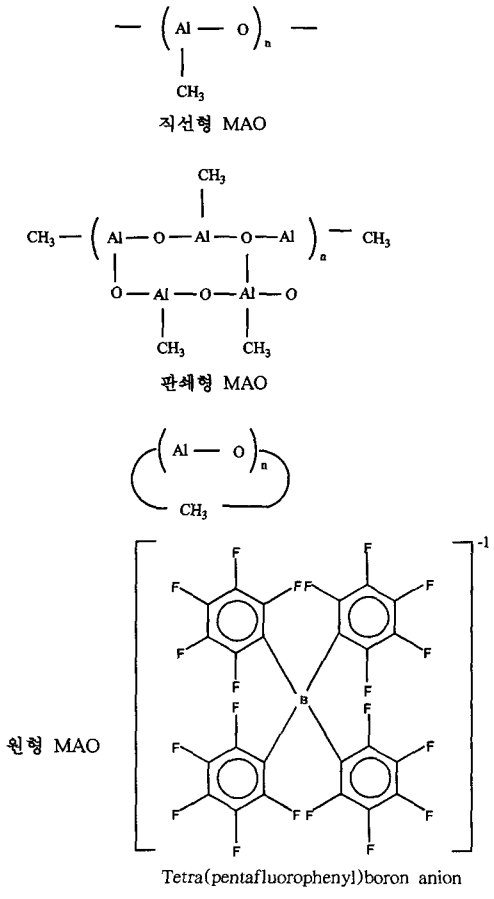


Figure 1. MAO 및 보론 음이온 조촉매

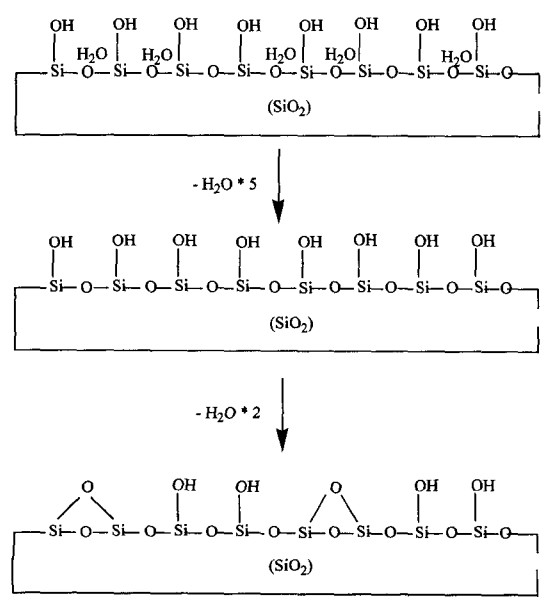


Figure 2. 실리카의 표면 및 반응기 수 조절

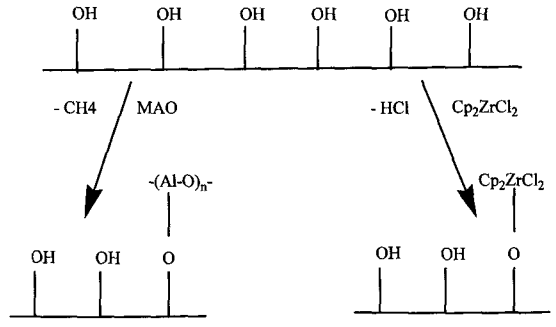


Figure 3. 담체 표면에서 하이드록시기의 역할

pore volume, 1.55-1.9 cc/g)를 사용하였다. 실리카 표면의 OH 양은 N<sub>2</sub> 분위기의 유동화(fluidization)방법을 사용하여 조절하였으며, 200~900°C의 온도범위에서의 소성과정을 Table 1에 정리하였다. 또한 원하는 표면처리 온도가 600°C일 경우 실험에 사용한 온도 profile을 Fig. 4에 예시하였다.

2.2. 메탈로센 담지촉매 제조

서로 다른 온도에서 표면 처리된 4가지 담체(SiO<sub>2</sub>)를 사용하여 메탈로센 담지촉매(Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>)를 제조하였다. 먼저 표면 처리된 실리카를 N<sub>2</sub> 분위기의 glove box내에서 정량(1~2g)한 후 glove box 외부로 꺼내 비활성 기체가 흐르는 manifold에 연결, O<sub>2</sub>와의 반응을 차단하였다. 정량한 실리카를 10~20g의 톨루엔에

Table 1. Davison 952 실리카 소성온도에 따른 소성과정 (말기온도에서 10시간 유지 후 상온 냉각)

소성 온도 (°C)	초기 온도 (°C)	승온 속도 (°C/m)	중간 온도 (°C)	승온 속도 (°C/m)	말기 온도 (°C)
200	상온	1	-	-	200
400	상온	1	-	-	400
600	상온	1	300	2	600
900	상온	1	300	2	900

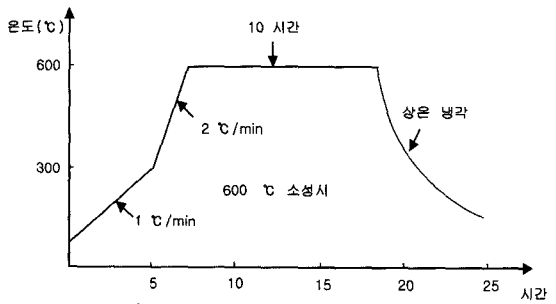


Figure 4. 600°C 소성시 온도 profile

용해한 후 과량의 MAO를 첨가하여 1시간 반응시킨 후 반응하지 않은 MAO를 제거, MAO로 표면이 처리된 담체를 준비하였다(MAO/SiO<sub>2</sub>). 한편 톨루엔에 용해된 메탈로센(Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) 용액을 별도로 준비하여 앞서 준비한 담체(MAO/SiO<sub>2</sub>)에 첨가한 후 1시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응 후 담지되지 않은 메탈로센은 과량의 톨루엔으로 제거한 후 톨루엔이 촉매로부터 완전히 제거될 때까지 진공 건조하였다. 제조된 담지촉매에서 MAO의 Al과 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>의 Zr의 양은 ICP(inductive coupling plasma)를 사용하여 분석하였다.

### 2.3 에틸렌 중합

500 ml의 가압용 반응기에 정제된 톨루엔(250 cc)과 조촉매 MAO(6 cc)를 채우고 10psig의 에틸렌을 가하여 포화시킨 후 톨루엔에 slurry상태로 녹아 있는 담지촉매(Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>)를 주사기를 사용하여 일정량(10 cc) 반응기에 주입함으로써 중합을 개시하였으며 반응 개시 1시간 후 5% HCl-CH<sub>3</sub>OH용액을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 본 실험에 사용된 중합 방법은 반응기에 용매를 채우고 조촉매로 불순물을 제거한 후 에틸렌을 포화시킨 다음 담지촉매를 첨가하여 중합하는 방법으로 첨가되는 담지촉매의 양을 정확하게 알 수 없고 담지량의 조절이 용이하지 않다는 단점 때문에 많이 연구되지 않았다. 그러나 본 연구에서는 효율적인 담체 표면처리와 정확한 분석 방법을 통하여 메탈로센의 담지량을 측정할 수 있다고 판단되어 이 방법을 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 담체의 표면특성

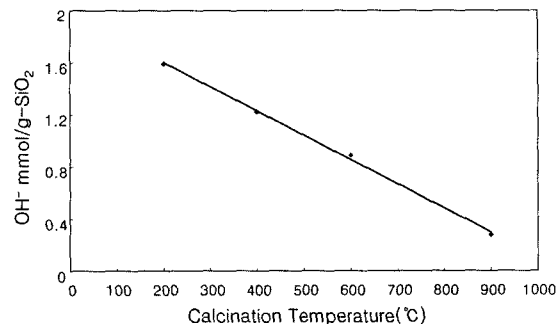
실리카 표면의 OH<sup>-</sup>를 보다 정확히 정량하기 위하여 활성도가 우수하면서 표면의 OH<sup>-</sup>와 반응하여 기체를 발생하는 화합물을 첨가, 발생한 기체의 양으로부터 OH<sup>-</sup>를 정량하는 방법과 FT-IR을 사용하여 유리된 OH<sup>-</sup>를 정량하는 방법을 사용하였다. 실험결과(Table 2와 Fig. 5)에서 보듯이 두 가지 방법 모두 잘 일치하는 결과를 보였다. 특히 Fig. 5는 소성온도에 따른 표면의 OH<sup>-</sup>를 IR을 사용하여 정량한 것으로 소성온도와 OH<sup>-</sup>의 양은 반비례 관계를 보였다.

### 3.2 메탈로센 담지촉매의 특성

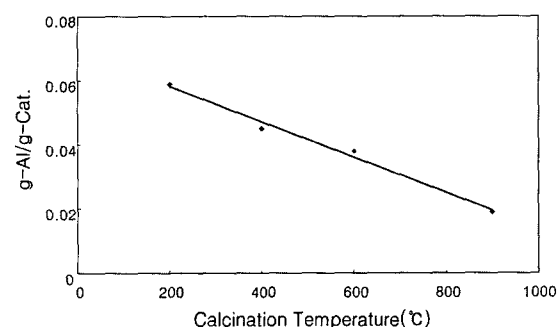
담지촉매의 ICP 분석 결과를 Fig. 6과 7에 실었다. 실리카의 소성온도가 높아질수록 담지되는 MAO의 양은 계속 감소하였으나, OH<sup>-</sup>의 양이 가장 많은 200°C에

**Table 2.** 실리카와 과량의 AlMe<sub>3</sub>와의 반응에서 유출된 가스의 양(20°C에서 200h 진공처리 후 질소분위기, 200~900°C 온도범위에서 처리한 실리카 사용)

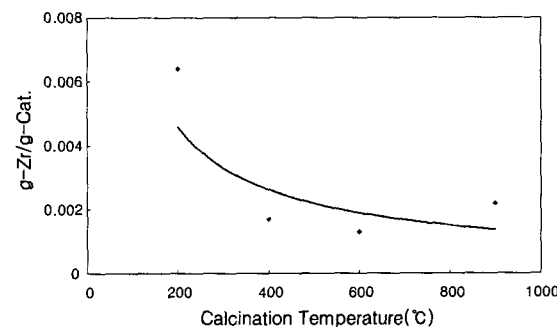
소성온도 (°C)	반응에서 유출된 가스의 양(mmol/g)			
	Methane	Ethane	Isobutane	HCl
200	1.59	1.56	1.51	1.53
400	1.22	1.16	1.24	1.16
600	0.89	0.87	0.87	0.85
900	0.28	0.25	0.27	0.26



**Figure 5.** 소성온도와 담체 표면의 하이드록시기 양의 상관관계



**Figure 6.** 소성온도와 담지된 Al 양의 상관관계



**Figure 7.** 소성온도와 담지된 Zr 양의 상관관계

서 소성된 실리카 표면에 메탈로센이 가장 많이 담지되었고 400°C 이상의 온도에서 소성된 실리카에는 그 담지량이 1/3 가량으로 줄었다. 또한 400°C 이상의 처리시 소성온도와 관계없이 담지량은 거의 변하지 않았다.

### 3.3 폴리에틸렌(PE) 중합활성도

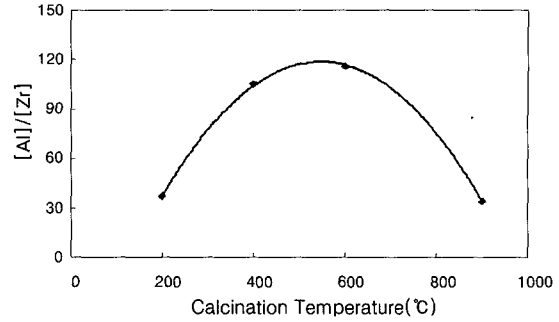
담체의 소성온도와 PE 중합활성도의 관계를 고찰한 결과, Table 3과 Fig. 8에서 보듯이 400°C와 600°C에서 소성한 실리카를 담체로 사용한 경우, 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 상대적으로 컸으며 중합활성도 역시 좋은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 200°C에서 처리한 실리카의 경우, 담체 표면의 OH가 상대적으로 과량 존재하여 많은 양의 MAO를 담지시킬 수 있지만 과량의 메탄(CH<sub>4</sub>)가스가 발생하여 담지된 메탈로센을 메틸화(methylation)시킬 메틸기(CH<sub>3</sub>)가 부족하게 되며 이로 인하여 활성도가 감소한 것으로 생각된다. 한편 900°C에서 처리한 실리카의 경우, 담체 표면의 OH가 소량이고 상대적으로 많은 양의 실록산(siloxane, Si-O-Si)이 존재하므로 메탈로센이 MAO뿐만 아니라 실록산에도 흡착되어 메탈로센의 전체 담지량은 400°C와 600°C에서 처리한 실리카의 경우와 동일하지만 실록산에 흡착된 메탈로센은 활성중으로 변화되지 않아 중합에 참여하지 않은 것으로 생각된다. 특히 [Al]/[Zr]비가 가장 큰 600°C에서 처리한 실리카보다 400°C에서 처리한 실리카에서 최고 활성도를 보인 것은 600°C보다 400°C에서 처리한 실리카에 담지된 MAO의 양이 많기 때문에 MAO에 담지된 메탈로센의 양이 많다는 것을 의미하며 600°C에서는 900°C에서와 같은 실록산과의 흡착 현상이 400°C보다 많이 일어났다는 것을 의미한다. 이상의 결과 고활성도의 담지촉매를 제조하기 위해서는 조촉매와 메탈로센이 일정 비율 이상이 되도록 유지하면서 전체 양을 증가시키거나 메탈로센이 활성화된 상태에서 담체에 담지되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구를 통하여 실리카 표면의 OH의 양은 소성온

**Table 3.** 메탈로센 담지촉매(Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>)의 폴리에틸렌(PE) 중합활성도

소성온도 (°C)	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



**Figure 8.** 소성온도에 따른 [Al]/[Zr]의 변화

도와 반비례 관계가 있음을 알 수 있었으며(Fig. 5), 실리카의 소성온도가 높아질수록 담지되는 MAO의 양은 계속 감소하였으나, 400°C이상의 온도에서는 소성온도에는 관계없이 담지량이 거의 변하지 않음을 알 수 있었다(Fig. 7). 한편 PE 중합 결과, 메탈로센 촉매가 가장 많이 담지된 200°C보다 400°C 또는 600°C에서 메탈로센 당(g PE/mol Zr) 활성도가 높았으며(Table 3), 담체에 흡착된 MAO와 메탈로센의 비율이 400°C와 600°C에서 가장 크게 나타났다(Fig. 8). 특히 [Al]/[Zr]비가 가장 큰 600°C에서 보다 400°C에서 최고 활성을 보였다. 이상의 연구결과로부터 높은 활성의 담지촉매를 제조하기 위해서는 조촉매와 메탈로센이 일정 비율 이상이 되도록 유지하면서 전체 양을 증가시키거나 메탈로센이 활성화된 상태에서 담체에 담지시키는 것이 좋다는 것을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 순천향대학교 대학자체연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer and R. Woldt, *Angew. Chem.*, 92, pp. 396, 1980.
- [2] J. A. Ewen, R. L. Jones and A. Razavi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 110, pp. 6255, 1988.
- [3] H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18, pp. 99, 1980.
- [4] J. Chien and D. He, *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, 29, pp. 1603, 1991.
- [5] M. Kaminaka and K. Soga, *Polymer*, 33, pp. 1105, 1992.

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