

폴리 올레핀을 위한 중합 촉매의 개발

Developments of Olefin Polymerization Catalysts

연구기관
한국과학기술원

寄贈	
과기처	一九八九年七月二十二日
寄贈	

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "폴리올레핀을 위한 중합 촉매의 개발" 연구
사업의 3차년도 최종 보고서로 제출합니다.

1989 년 7 월 일

주관연구기관명 : 한국과학기술원

연구책임자 : 우성일 (화학공학과 부교수)

연구원 : 김영걸 (포항공대 화학공학과 교수)

임선기 (화학공학과 교수)

김 일 (화학공학과 박사과정)

우태우 (" ")

강경석 (" ")

김재하 (" ")

최홍기 (" ")

송원득 (" ")

연구조원 : 정민철 (" 석사과정)

여 백

요 약 문

I. 제 목

폴리 올레핀을 위한 중합 촉매의 개발

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

본 연구의 목적은 LLDPE, PE 및 PP 중합의 고효성 촉매를 개발하는데 있다. 현재 국내에서는 한양화학, 대한유화, 호남석유, 호남정유, 호남에틸렌이 폴리올레핀을 생산하고 있고 유공, 동양나일본 등 몇몇 회사들이 참여할 예정이다. 이와같이 폴리에틸렌 산업이 계속적인 확장이 이루어지고 있는 상황에서 중합 촉매의 개발은 촉매 수입의 대체와 더불어 여러용도의 폴리올레핀 생산을 가능하게 해준다. 그러므로 본연구에서 얻어진 촉매 개발 성과와 중합물의 분석 결과를 산업계에 응용하여, 국내 기술수준의 향상을 이루는데 궁극적 목적이 있다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구의 범위는 LLDPE, HDPE, PP 제조용 기존 촉매들을 제조하여 중합하고, 이러한 촉매의 개선을 통하여 신촉매를 개발하여 비교 검토하는데 있다. 또한, 중합방법의 경우에 슬러리 중합과 기상중합을 병행하여 서로의 중합공정에 따른 특성을 검토한다. 연구 내용은 LLDPE, HDPE, PP 제조용 촉매를 제조하고, 중합특성과

중합거동에 대한 모사화연구를 하였다.

IV. 연구 개발 결과

LLDPE

1. $Mg(OEt)_2$ 를 이용한 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매를 제조하였다.
2. $Mg(OEt)_2$ 담지 촉매를 사용하여 에틸렌과 프로필렌, 1-부텐의 공중합을 기상으로 수행하였다.
3. 중합 온도 $50^\circ C$, 중합압력 1기압에서 100 Kg polymer/g-Ti hr atm 의 초고활성을 나타내고, 공단량체에 대한 선택성이 좋은 촉매를 제조하였다.

HDPE

1. $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매를 제조하여 기상중합하여 50 Kg PE/g-Ti hr atm 의 고활성을 나타내었다.
2. 기상중합에서 $AlEt_3$, 단량체 농도, 수소 농도, 온도에 따른 중합 특성을 검토하였다.
3. 2차년도에 보고한 촉매의 $MgCl_2$ 담지촉매에 대한 분자량 및 고분자 입자 형태 연구를 수행하였다.

PP

1. $MgCl_2$ 담체를 재결정법에 의해 전자공여체와 함게와 함게 촉매를 제조하였다.
2. 전자공여체의 영향에 대하여 자세히 검토하였고 촉매자체에 대한 분석연구도 수행 하였다.

3. 기상중합반응의 특성을 실험조건에 따라 검토하였다.
4. PP중합에서의 반응 모사화 연구를 수행하였다.

Modelling

1. PE중합에서 $MgCl_2$ 담지촉매에 대한 반응 속도론적 모사화 연구로 중합속도의 예측을 할 수 있었다.
2. PE중합에서 $MgCl_2$ 담지촉매에 대한 분자량 모사화 연구를 수행하였다.

V. 연구결과 활용에 대한건의.

3년간의 LLDPE, HDPE, PP용 촉매에 대한 연구결과는 상업화 가능한 촉매가 개발된 것으로 판단된다. 실제 상업화에는 관련 기업체와 상호 협조하에 추진 되어야 하므로 산업계와 공동연구가 추진되어야 할 것이다.

그동안의 연구내용은 연구의 맺음이라기 보다는 시작이라고 보는것이 옳을것 같다. 앞으로 계속되는 연구도, 지금의 경험에 연구 기술 축적이 쌓여 많은 활용과 응용이 파생되리라 믿는다. 이를 위해서는 장기적 투자가 절실히 요구된다.

여 백

SUMMARY

I. Title

Developments of Olefin Polymerization Catalysts

II. Objective and Significance

The main objective of this research is to develop catalysts of high activity and high stereoregularity for the polymerization of olefinic monomers. Currently, Hanyang Chemical Company has LLDPE plant of capacity, 80000 tons/yr licensing from UCC gas-phase polymerization technologies. The polymerization catalysts needed are all imported from UCC. Korea Petroleum Chemical Co. has HDPE plant of capacity, 250,000 tons/yr. and PP plant of capacity , 300,000 tons/r. Some of the polymerization catalysts are imported from the open market. However, they need to develop new generation catalysts for their process in the future. Honam Petroleum Chemical Co. has a HDPE plant of capacity 70,000 tons/yr and a PP plant of 100,000 tons/yr. licensing from Himont Co. Recently, Honam Oil Co. constructed a PP plant of capacity 120,000 tons/yr. In addition to these plants which are currently being operated, Honam Ethylene Co., Korea Oil Co., and Lucky Chemical Co. are going to construct polyolefin plants within a or

two year. They have to purchase state-of-art technology in the polymerization of LLDPE, LDPE, HDPE, and/or PP. However, it is expected that the demand of PE is going to be larger than the supply in the near future, even after five plants now in planning are built within two years. Hence, We must develop our own olefin polymerization catalysts and finish the complete pilot plant test before we have to construct another PE and PP plants. The establishment of our own technology in olefin polymerization technology will enable us not to pay the enormous amount of royalties and other necessary expenses, resulting in the reduction of the prices of PE and PP. This will help to build up more competitiveness in the exporting market for the end-user industry which needs PE and PP as a raw materials for their final products.

Other reasons to develop the polyolefin catalysts are that these catalysts are consumed during the polymerization and not usable again and that the various kinds of polymer grades can be produced only with the different kinds of catalysis which differ in the formulations and preparation methods. In other words, we have to prepare many different catalysts whenever we want to produce new grade of polymers. Once we have established our own technology in olefin polymerization catalysts, we can avoid those unnecessary payment of royalty to the foreign licensor.

III. Contents and Scope of the Research

Most of researches proposed in 3rd year proposal were completed successfully. The novel catalysts for LLDPE, HDPE and PP were developed compared with conventional commercial catalysts and characterized to improve the catalytic properties of prepared catalysts. Many kinds of polymerization process have been developed for the production of polyolefin in line with the developments of highly active and stereospecific catalysts. On the polymerization processes the gas phase and slurry polymerization have been employed in large volume. The scope of this research is to study the polymerization characteristics of the two processes. In addition, the modelling and/or simulation of polymerization rate profile are the other scope of this research.

IV. Results

LLDPE

1. Highly active $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2$ was prepared by $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ as a starting compound.
2. Copolymerization of ethylene with alpha-olefin (propylene or 1-butene) was performed by gas-phase using the prepared catalyst.

3. The catalyst showed super activity, 100 Kg polymer/ (g-Ti hr atm) at 50°C under atmospheric pressure, and had good selectivity to comonomer.

HDPE

1. The catalyst used in LLDPE polymerization showed high activity at the gas-phase homopolymerization of ethylene, 50 Kg PE/(g-Ti hr atm).
2. The rate of gas-phase polymerization was investigated in detail by the concentration of AlEt₃ cocatalyst, monomer pressure, the partial pressure of hydrogen, and temperature as parameters
3. The simulation of molecular weight and the morphology were performed using HDPE synthesized by the catalyst developed in the 2nd year project.

PP

1. Highly active and stereospecific catalysts were prepared by typical precipitation method.
2. The effect of electron donor in the activity and stereoselectivity was studied systematically.
3. The kinetics of gas-phase polymerization using the developed catalysts were studied in detail.

4. Modelling study of polymerization was also carried out.

Modelling

1. A mechanistic kinetic model was developed which could account for the different polymerization characteristics in the polymerization of ethylene and propylene with $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ catalyst combined with AlEt_3 .
2. The change of molecular weights of HDPE synthesized by $\text{TiCl}_4/\text{THF}/\text{MgCl}_2$ had been simulated successfully.

V. Recommendations.

Olefin polymerization catalysts of potential commercial applications were developed. Slurry- and gas-phase polymerization have been employed successfully using the developed catalysts. In addition, the modelling of polymerization rates employing specified mechanistic models was acceptable in laboratory scale. To be successfully applied for these catalysts in the commercial production, many expensive and large scale tests are yet to be remained. The cooperative researches with industry are recommended.

여 백

CONTENTS

I.	Introduction	31
II.	Copolymerization Catalysts of LLDPE	33
1.	Introduction	33
2.	Copolymerization Catalysts of LLDPE and Related Theory	36
A.	UCC Polymerization Process	38
B.	Properties of LLDPE	44
3.	Results and Discussion	50
	Ethylene-Propylene Copolymerization	50
	Ethylene-1-Butene Copolymerization	54
4.	Conclusions and Recommendations	58
	References	59
III.	Polymerization Catalysts of HDPE	61
1.	Introduction	61
2.	Gas Phase Polymerization Process of HDPE	64
3.	Experimental Apparatus and Methods	68
A.	Reactants	68
B.	Preparation of Catalyst	68

C. Polymerization	69
4. Experimental Results and Discussion of	
Mg(OEt) ₂ /THF/TiCl ₄ Catalyst	73
A. Chemical Structure of Catalyst	73
B. Characteristic Study of Catalyst	74
C. Polymerization Kinetics	79
5. Conclusions and Recommendations	113
References	115
V. Polymerization Catalysts of PP	118
1. Introduction	118
A. Motivation	118
B. Polymerization Catalysts of Propylene	121
2. Preparation of Catalysts	126
A. Introduction	126
B. Experimental	126
C. Preparation of Catalysts and	
Comparison of Their Yield	131
3. Effect of Lewis Base	135
A. Introduction	135
B. Internal Lewis Base Analysis	136
C. Effect of External Lewis Base	145
D. IR Study of Internal Lewis Base	145

4. Gas Phase Polymerization of PP	150
1. Introduction	150
2. Preparation of Catalysts and Comparison of Their Yield	150
5. Modelling	156
1. Introduction	156
2. Gas-Liquid Equilibrium Calculation	156
3. Kinetic Modeling	161
6. Conclusions and Recommendations	169
References	171
V. Modelling Study	175
1. Introduction	175
2. Modelling Study and Related Theory	176
A. Kinetic Model Study	176
B. Diffusion Limitation Model Study	178
C. Reactor Model Study	184
D. Probability Model Study of Copolymerization	190
E. Thermodynamic Data for Model Study	193
3. Polymerization Rate Modelling	196
A. Polymerization Rate Model Equation	196
B. Mass Balance	197
C. Rate Constants	200

D. Comparison of Modelling	
Results With Experimental Data	200
E. Heterogeneous Active Site Modelling	204
4. Average Molecular Weight Modelling	212
A. Mass Balance	212
B. Average Molecular Weight for	
Computer Simulation	214
5. Conclusions and Recommendations	229
Refereces	230
VI. Conclusion	255
Acknowledgement	257

목 차

제 1 장	서론	31
제 2 장	LLDPE 중합 촉매	33
제 1 절	서론	33
제 2 절	LLDPE 기상 중합과 관련된 사항	36
1.	UCC 중합 공정	38
2.	제품의 특성	44
제 3 절	실험결과 및 검토	50
1.	에틸렌-프로필렌 공중합	50
2.	에틸렌-1-부텐 공중합	54
제 4 절	결론 및 건의사항	58
	참 고 문 헌	59
제 3 장	HDPE 중합촉매	61
제 1 절	서론	61
제 2 절	HDPE 기상중합공정	64
제 3 절	실험방법	68
1.	반응물	68
2.	촉매합성	68
3.	HDPE 중합	69

제 4 절	Mg(OEt) ₂ /THF/TiCl ₄ 촉매의	
	실험결과 및 검토	73
1.	촉매의 화학적 구조	73
2.	촉매의 특성 조사	74
3.	HDPE 중합 반응 연구	79
제 5 절	결론 및 건의사항	113
	참고 문헌	115
제 4 장	프로필렌 중합촉매	118
제 1 절	서론	118
1.	연구 개요	118
2.	프로필렌 중합촉매	121
제 2 절	프로필렌 중합촉매의 설계 및 제조	126
1.	서론	126
2.	실험	126
3.	중합촉매의 제조 및 성능비교	131
제 3 절	MgCl ₂ 담지촉매의 성능에 대한	
	Lewis base의 영향	135
1.	개요	135
2.	내부 Lewis Base의 분석 및 표면적	136
3.	외부 Lewis Base의 영향	145
4.	내부 Lewis base에 대한 IR분석	145

제 4 절	프로필렌의 기상 중합반응	150
1.	개요	150
2.	중합촉매의 제조 및 성능비교	150
제 5 절	모델링	156
1.	개요	156
2.	기액평형 계산	156
3.	kinetic modelling	161
제 6 절	결론 및 성과 요약	169
	참 고 문 헌	171
제 5 장	모사화 연구	175
제 1 절	서론	175
제 2 절	모사화 연구에 관한 일반 사항	176
1.	반응 속도론 모델 연구	176
2.	확산저항 모델 연구	178
3.	반응기 모델 연구	184
4.	공중합 반응의 확률 모델 연구	190
5.	모사화를 위한 열역학적 자료	193
제 3 절	중합속도 모사화	196
1.	속도 모델식	196
2.	물질수지식	197
3.	속도 상수	200
4.	중합속도 모사화 결과와 실험치의 비교	200

5. 이질활성점 모사화	204
제 4 절 평균 분자량 모사화	212
1. 물질수지식	212
2. 분자량에 관한 Computer Simulation	214
제 5 절 결론 및 건의사항	229
참 고 문 헌	230
제 6 장 결 분	255
감 사 의 글	257

표 목 차

표2.1	Blown-film Properties of Butene-based LLDPE and LDPE -----	35
표2.2	프로필렌 함량에 따른 고유점도의 변화 -----	52
표2.3	1-부텐 함량에 따른 고유점도의 변화 -----	57
표3.1	에틸렌 중합에서 성장 속도 상수와 활성점 농도와의 관계 -----	78
표3.2	기상중합과 슬러리 중합에서의 활성화 에너지 비교 -----	84
표3.3	Average particle size and average number of particles of R3 and R6 polymerization -----	112
표4.1	History of polymerization catalysts for polypropylene -----	120
표4.2	Reagent for experiment -----	126
표4.3	Performances of different catalysts for propylene polymerization at high pressure -----	132
표4.4	Performances of different catalysts for propylene polymerization at low pressure -----	132
표4.5	Electron donor analysis and BET surface area -----	136
표4.6	Performances of different catalysts for propylene polymerization -----	137
표4.7	Kinetic parameters of propylene polymerization with	

	different catalysts -----	138
⌘4.8	Dependence of the catalyst performances on the mole ratio EB/MgCl ₂ -----	151
⌘4.9	Activation energy in gas phase propylene polymerization -----	152
⌘4.10	Kinetic parameters of propylene polymerization with different catalysts at 10 min -----	152
⌘4.11	Comparison of results from the Chao-Seader and BWR methods of vapor-liquid equilibrium analysis -----	157
⌘4.12	Specific points among the various models -----	163
⌘4.13	Values of kinetic parameters estimated from the model -----	166
⌘5.1	Reference values for computer simulation -----	201

그림 목 차

그림2.1	Low pressure gas-phase fluid-bed process	37
그림2.2	UCC fluid-bed reactor	39
그림2.3	Linear polyethylene markets :	
	Melt index vs density	46
그림2.4	HP-LDPE processes :	
	Melt index vs density	46
그림2.5	Slurry processes :	
	Melt index vs density	47
그림2.6	Solution processes :	
	Melt index vs density	47
그림2.7	Modified HP process :	
	Melt index vs density	49
그림2.8	Unipol process :	
	Melt index vs density	49
그림2.9	프로필렌 함량에 따른 에틸렌 - 프로필렌 공중합	51
그림2.10	프로필렌의 함량에 따른 수율의 변화	53
그림2.11	1-부텐의 함량에 따른 에틸렌-1-부텐 공중합	55
그림2.12	1-부텐의 함량에 따른 수율의 변화	56
그림3.1	AMOCO 기상 공정	67
그림3.2	기상 중합 반응 장치	70

그림3.3	CO 첨가에 따른 중합속도 변화	76
그림3.4	CO/Ti 몰비에 따른 평균 중합속도의 변화	77
그림3.5	온도 변화에 따른 중합 속도의 변화	80
그림3.6	온도 변화에 따른 수율의 변화	81
그림3.7	평균중합속도의 Arrhenius plot	83
그림3.8	[Al]/[Ti] 몰비 변화에 따른 중합속도의 변화	86
그림3.9	[Al]/[Ti] 몰비와 평균중합속도사이의 관계	87
그림3.10	수소 첨가에 따른 중합 속도의 변화	89
그림3.11	수소와 에틸렌의 몰비와 수율과의 관계	90
그림3.12	Effect of monomer concentration on weight-average molecular weight with polymerization time	93
그림3.13	Effect of AlEt ₃ concentration on weight-average molecular weight with polymerization time	94
그림3.14	Effect of hydrogen concentration on weight-average molecular weight with polymerization time	95
그림3.15	Effect of temperature on weight-average molecular weight with polymerization time	96
그림3.16	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (5 min.)	99
그림3.17	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (10 min.)	100
그림3.18	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (15 min.)	101

그림3.19	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (20 min.) -----	102
그림3.20	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (30 min.) -----	103
그림3.21	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (60 min.) -----	104
그림3.22	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (5 min.) without hydrogen -----	105
그림3.23	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (10 min.) without hydrogen -----	106
그림3.24	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (15 min.) without hydrogen -----	107
그림3.25	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (20 min.) without hydrogen -----	108
그림3.26	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (30 min.) without hydrogen -----	109
그림3.27	SEM phothgraph of polyethylene with polymerization time (60 min.) without hydrogen -----	110
그림4.1a	Conventional process for propylene polymerization -----	119
그림4.1b	Ideal process for propylene polymerization -----	119
그림4.2	Schematic diagram of polymerization system -----	129

그림4.3	Effect of temperature and [Al]/[Ti] mole ratio on the catalyst yield and the isotacticity of the polymer with cat. HSE33 at 7atm Pc_3 and 200ml n-hexane -----	133
그림4.4	IR spectrum of the polypropylene produced with cat.HSE33 -----	134
그림4.5	X-ray diffraction patterns of (1) $MgCl_2$, the supports (2) HS, (3)HSP, (4)HSE and (5)BME -----	140
그림4.6	X-ray diffraction patterns of the catalysts (1)HS, (2)HSP, (3)HSE, (4)BME -----	141
그림4.7	SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1)HS, (2)HSP, (3)HSE and (4)BME under the same conditions at those in Table 4.5 (x 3000) -	142
그림4.8	SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1)HS, (2)HSP under the same conditions at those in Table 4.5 (x 300) -----	143
그림4.9	SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1)HSE and (2)BME under the same conditions at those in Table 4.5 (x 300) -----	144
그림4.10	Kinetic curves for different external Lewis bases with cat. HSE33 -----	146
그림4.11	Kinetic curves of polypropylene polymerization for different BB/Al mole ratio with cat.HS -----	147

그림4.12	Effects of ED/Al on activity and isotacticity for cat. HSE33 and cat BME33	148
그림4.13	IR spectra of (1)EB, (2)sup. HSE33, (3)TiCl4 EB complex, (4)cat. HSE33, (5)sup. BME33, (6)cat.BME33	149
그림4.14	IR spectra of the catalysts ; (a) HSE00-s, (b) HSE17-s, (c) HSE33-s, (d) HSE50-s, (f) HSE100-s	153
그림4.15	X-ray diffraction pattern of the catalysts ; (a) HSE00-s, (b) HSE17-s, (c) HSE33-s, (d) HSE50-s, (f) HSE100-s	154
그림4.16	Effect of hydrogen partial pressure on the polymerization rate and Mn using HSE17-s	155
그림4.17	Plot of number average molecular weight versus monomer concentration using HSE17-s	158
그림4.18	Plot of number average molecular weight versus temperature using HSE17-s	158
그림4.19	Plot of number average molecular weight versus [Al]/[Ti] mole ratio using HSE17-s	159
그림4.20	Plot of number average molecular weight versus [TMPip]/[Al] mole ratio using HSE17-s	159
그림4.21	Propylene concentration in the liquid phase calculated by Chao-Seader method	160
그림4.22	Polymerization kinetic curves according to	

	different deactivation order -----	164
그림4.23	Observed polymerization rate data and curves with various catalyst systems for propylene polymerization -----	167
그림4.24	Number of active sites in mole fractions during polymerization of propylene with various catalyst systems -----	168
그림5.1	The Solid Core Model for the catalyst particle -	179
그림5.2	The Polymeric Core Model for the catalyst particle -----	179
그림5.3	The Multigrain Model -----	183
그림5.4	The Polymeric Flow Model -----	183
그림5.5	Schematic illustration of fluidized bed olefin polymerization reactor model -----	187
그림5.6	Bubble pressure calculation using the Chao-Seader method -----	199
그림5.7	Effect of AlEt ₃ concentration on the polymerization rate -----	202
그림5.8	Effect of Temperature on the polymerization rate -----	203
그림5.9	Simulation results for the rate of propagation with	

	various monomer concentration	205
그림5.10	Simulation results for the rate of propagation with various AlEt3 concentration	206
그림5.11	Simulation results for the rate of propagation with various temperature	207
그림5.12	Simulation results for the rate of propagation	209
그림5.13	Simulation results for the rate of propagation	210
그림5.14	Simulation results for the rate of propagation	211
그림5.15	Effect of K_i on number-average molecular weight	215
그림5.16	Effect of $K_{tr,Al}$ on number-average molecular weight	217
그림5.17	Effect of $K_{tr,M}$ on number-average molecular weight	219
그림5.18	Effect of $K_{tr,H}$ on number-average molecular weight	222
그림5.19	Effect of monomer concentration on number-average molecular weight	224
그림5.20	Effect of AlEt3 concentration on number-average molecular weight	226
그림5.21	Effect of hydrogen concentration on number-average molecular weight	227
그림5.22	Effect of temperature on number-average molecular weight	228

여 백

제 1 장 서 론

범용 플라스틱중 PE(폴리에틸렌), PP(폴리 프로필렌)등의 폴리올레핀은 많은 수요와 계속적인 수요의 증가가 되고 있는 고분자이다. 물리적, 화학적으로 우수한 고분자로서 수많은 용도로 사용되고 있다.

폴리 올레핀의 생산은 전이금속촉매에의해 제조되고 있는데, 중합반응후에 중합물과같이 반응기에서 배출되는 소모성 촉매이기 때문에 수요가 가장 큰 촉매이다. 그리고 생성물인 고분자에 섞여 생산되므로 촉매당 고분자의 중합 활성이 중요하다. 제품에 섞여 있어도 영향이 없을 정도의 활성을 가지게 되면 촉매의 잔사 제거 공정이 제외 되므로 고효성 촉매의 개발 연구는 계속적으로 발전하고 있다. 또한 생성고분자가 우수한 물성을 가지게 하거나, 특수 용도의 고분자를 생성하기 위한 촉매연구도 활발하다. 이러한 촉매의 연구는 생성 고분자의 물성 결정에 가장 근본적 역할을 하게되므로 연구 개발의 필요성은 당연하고, 공장에서의 효율적인 운전에도 도움이 된다.

올레핀 중합 촉매에 대한 국제적 연구 개발이 활발히 계속 되었지만 국내의 경우는 최근에 관심을 기울이기 시작 하였다. 미국, 일본 그리고 유럽에서의 계속적인 연구는 혁신적이라 할 만큼 발전이 있어 왔다. 70년대의 획기적인 고효성 촉매제조에 대한 발표와 그전의 공정상으로는 생산한 수 많은 제품을 가능하게 만든 기상공정의 개발이 바로 그것이다. 80년대에 들어서는 고효성이

힘든 PP중합에 까지도 촉매활성과 기상공정의 연구가 가능하게 되었다. 국외의 활발하고 빠른 속도의 연구추세에 비하여, 국내의 연구 수준은 큰 수준 차를 보였다. 그리고 국내 생산업체의 확장과 신설업체의 참여로 폴리올레핀 산업의 중요성이 커지고 있는 상황에서, 촉매와 공정의 대외 의존도를 , 궁극적으로는 기술적 독립이 요구되고 있으므로 촉매및 공정에 대한 연구는 필요 불가결하다. 올레핀 중합 촉매에 대한 국제적 연구 개발이 활발히 계속되었지만 국내의 경우는 최근에 관심을 기울이기 시작 하였다.

본 보고서는 이번 연구의 최종보고서로서 기상중합에 대하여 주안점을 두고 중합특성을 검토하였고,또한 제2차년도 보고서에서 보고한 제조 촉매의 개선 연구를 수행하였다.LLDPE, HDPE, PP에 대한 결과를 2, 3, 4,장에 정리하였다. 이 밖에 제조 촉매를 사용하여 중합실험한 결과로부터 중합되는 거동을 추정하려는 모사화 연구를 수행하여 5장에서 언급하였다.

제 2 장. LLDPE 중합 촉매

제 1 절 서 론

선형 저밀도 PE (LLDPE) 는 PE 산업을 변화시키고 있다. 50 년동안 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)는 345 MPa (50000psi) 까지의 압력과 30°C 근처의 온도에서 생산된다. 그러나 새로운 기술이 개발되어 2MPa (300 psi) 이하의 압력과 100°C 근처의 온도에서도 중합이 가능하게 되었다. 따라서 이기술은 기존의 LDPE 공정을 급속도로 대체하게되었다. 이와같이 생산된 LLDPE는 LDPE와 비교하여 혁신적이라 할 많은 장점을 가지고 있다. 과거에는 PE산업은 편의상 제품의 밀도와 공정형태에의해 구분했다. 즉, 고압공정으로 생산한 LDPE와 저압 공정으로 생산한 HDPE로 구분하였다. 오늘날에는 PE를 선형과 비선형으로 주로 구분한다. 비선형 PE는 유리-라디칼 촉매로 만들고 긴 측쇄를 가지고 있다. 반면에 LLDPE는 전이 금속 촉매로 제조하고 긴 측쇄를 가지고 있지않다. 즉, LLDPE는 짧은 측쇄를 가진다[1,2,5,11].

현재 전이 금속 촉매를 사용하여 생산되는 HDPE의 전 세계 용량도 1958년 이래로 HDPE의 용량과 더불어 계속하여 증가했다. 전이 금속 촉매를 사용하는 LLDPE의 개발에도 불구하고 고압 LDPE의 경제성 생산성을 고려하여 공정을 바꾸려는 생산업체들이 많지 않았다. 용액 공정에의해 몇몇 특수 LLDPE를 DuPont에서 생산했고

Phillips사에서는 Loop-reactor 공정을 채용하여 일부 생산하는데 그쳤다. 그러나 Union Carbide사에서는 새로운 기술에 의해 생산된 LDPE로 고압 LDPE를 여러가지 용도에서 대체하고, 여러 특허의 범위를 넓혀나가고있다.

HDPE를 제조하는데 있어서도 이 기술을 성공적으로 적용하여 그 공로로 Union Carbide 사는 1979년에 Kirkpatrick Chemical Engineering Award를 받았다[3]. 같은 시기에 Dow Chemical 에서도 용액공정을 발표하였고(Dowlex), 캐나다의 Dupont사도 LLDPE 를 제조하기 위하여 그들의 Scalir 공정의 용량을 늘린다고 발표하였다.

Union Carbide 및 Dupont사는 공히 1-Butene을 사용하여 LLDPE를 개발하는데 역점을 두었다. Union Carbide사는 싼 가격과 LDPE 보다 월등히 우수한 인장도의 제품을 생산할 수 있다는 점에서 1-Butene을 사용하였다. 부텐을 사용하여 제조한 두가지의 LLDPE제품과 두가지고압 LDPE 제품의 물성을 표2.1에 나타냈다. puncture energy와 인장강도에서 LLDPE가 훨씬 우수함을 알수있다.

Dow는 부텐을 사용하는 제품과 성능면에서 다르게하기 위하여 1-옥텐을 사용하여 LLDPE를 개발하였다. 옥텐을 사용하는 LLDPE가 옥텐의 비싼 가격 때문에 조금 고가로 생산되나 이 제품은 고성능을 요구하는 제품에 나뉘대로의 용도를 찾을수 있었다.

Unipol 공정의 특허권을 가지고 있는 Union Carbide 와 Dupont 및 여러회사들은 이제 고성능을 요구하는 시장에 맞추어 큰분자량 알파올레핀을 공중합에 사용하는 LLDPE를 생산 공급하고있다[4].

Table 2.1 Blown-film Properties of Butene-based LLDPE and LDPE

Property	Melt index, g/10 min			
	LLDPE		LDPE	
	2.0	1.0	2.0	0.7
density, g/cm ³	0.918	0.918	0.918	0.922
dart impact, g	110	150	110	140
puncture energy J/mm ²	60	70	25	40
tensile strength, MPa ^c				
MD ^d	33	38	20	22
TD ^e	25	31	18	19
tensile elongation, %				
MD ^d	690	620	300	250
TD ^e	740	760	500	275
modulus, MPa ^c				
MD ^d	210	230	145	200
TD ^e	250	260	175	250

^a 37- μ m film at 2:1 BUR (blow-up ratio, ie, dia of blown film bubble vs dia of die).

^b To convert J to ft-lbf, divide by 1.355.

^c To convert MPa to psi, multiply by 145.

^d Machine direction.

^e Transverse direction.

본 보고서에서는 $Mg(OEt)_2/ED/TiCl_4$ 촉매와 $MgCl_2/ED/TiCl_4$ 촉매를 사용하고 propylene, 1-butene을 공중합물로 사용하는 LLDPE의 기상중합 특성을 연구하고자한다.

제 2 절 LLDPE 기상중합과 관련된 사항

에틸렌의 기상중합과 관련된 특허가 1957년에 처음으로 출현하였으나 1968년에 Union Carbide사에서 기상 유동층공정을 사용하는 HDPE제조기술이 발명된 후에 비로서 상업화에 이르게 되었다. 이공정의 가장 큰 문제점은 비동질 기상-고상 반응계를 설계하고 고분자물성을 조절하는데 있었다. 1970년대에 이들 문제점이 많이 개선되었고 1980년대에는 PE 와 PP 를 생산하는데 있어서 기상중합을 택하는곳이 많이 늘어났다. Union Carbide는 유동층 Unipol PE와PP, BASF는 stirred-bed PP의 선두주자이다.

또한 BP chimie사는 Union Carbide의 것과 유사한 유동층 PE공정을 독자적으로 개발하였고, Amoco사는 수평 stirred-bed PP공정을 상업화 하였다.

Unipol공정에서는(그림2.1) 정제한 에틸렌과 공중합물을 유동층반응기에 연속적으로 공급하고 촉매도 직접 주입한다.

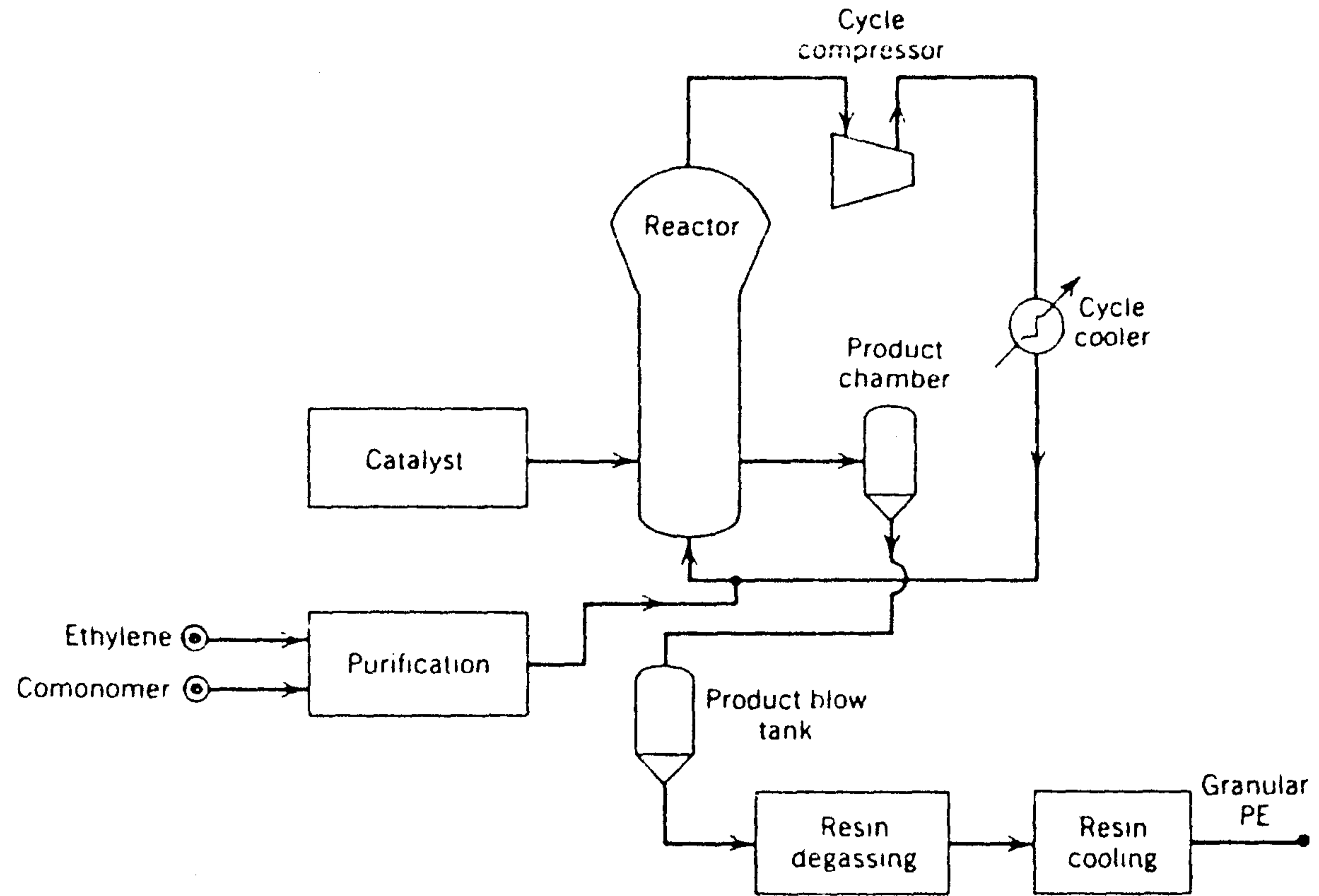


그림 2.1 Low pressure gas-phase fluid-bed process

반응온도는 100°C이하이고 압력은 2MPa(300 psi)이하이다. 작은 압축기에 의해 순환되는 기체유동은 고분자층을 유동화하고 중합에 필요한 반응물도 제공하고 반응열도 제거하는등 여러가지 역할을 수행한다. 순환기체유동은 반응기로 되돌려 보내기전에 냉각기를 통과시킨다[15,16].

PE는 고체입자상으로 압력차벨브를 통하여 반응기에서 직접 회수되며 약간의 잔류단량체는 수지로부터 제거한다. 입자제품은 첨가제가 필요한 경우에 첨가하고 포장한다. 입자의 크기와 모양은 사용자가 다루기 쉽고 성형에 용이하도록 되어있다. 펠렛화가 항상 필요하지 않다.

기상중합공정에서는 저압용액 혹은 슬러리공정에서의 문제인 용해도와 점도문제를 고려하지 않아도 된다. 이공정에서는 반응기의 용량이 커서 체류시간이 길기 때문에 공정안정도가 대단히 좋다. 그러나 제품의 등급을 조절할 때에는 주의가 요구된다.

1. UCC 중합공정

중합공정은 그림2-2와 같은 유동층 공정을 이용하여 정해진 온도와 중합반응을 일으키기 위해 충분한 압력에서 담지된 적당량의 촉매와 단량체를 접촉시키므로써 행한다. 이때 촉매독으로 작용하는 수분, 산소 일산화산소 및 아세틸렌등을 효과적으로 제거하여야한다.

공정에서 실제로 사용되는 유동층 반응계의 반응기(10)는 반응

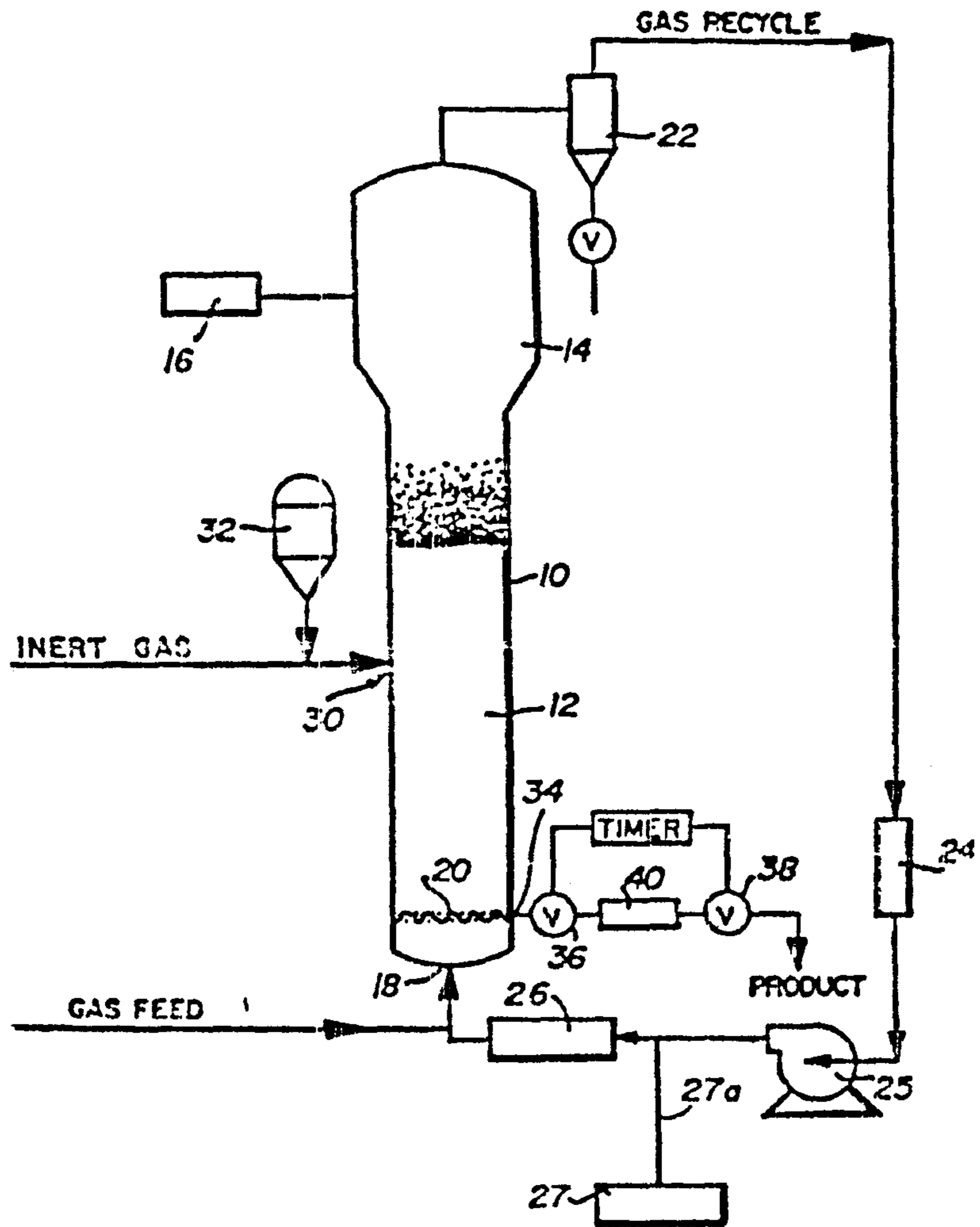


그림 2.2 UCC fluid-bed reactor

구역(12)과 속도축소구역(14)으로 나누어져 있다. 반응구역 12는 성장하는 고분자 입자, 형성된 고분자 입자 및 연속적으로 흐르는 중합가능한 기체성분과 고분자의 물성을 변화시키기 위한 기체성분이 보충 및 재순환 형식으로 반응구역을 통하여 촉매를 유동화시키는 층이다. 유동층을 지속시키기 위한 층을 통한 기체의 질량유속은 유동화에 요구되는 최소유속 이상이어야 하는데 그 범위는 Gmf 의 1.5배 - 10배이나 대개는 3배-6배가 사용되고 있다.

유동층에서 과열부의 형성을 방지하고 촉매입자가 반응 구역으로 분배되는과정이 방해받지 않기 위해서는 항상 입자가 층에 존재하여야 한다. 시동시에 반응기에는 기체흐름이 시작되기 전에 층바닥에 고분자 입자로 충전시켜야한다. 이와같은 입자는 제조할 고분자와 비슷한 성질을 갖는것이 이상적이다. 다른때에는 처음 제조된 고분자와같이 없애 주어야 한다. 이후에는 제조되는 고분자 입자의 층이 초기의 시동층을 대신하게된다. 유동층에서 사용되는 촉매는 대개 질소나 아르곤과 같은 불활성기체하에서 저 장소 32에 저장한다. 유동화는 보통 기체의 유속보다 약 50배나 되는 고유속의 재순환기체가 층으로 도입됨으로서 형성된다. 유동층은 층을 통한 기체의 통과로 야기되는 소용돌이 흐름에 자생할 능력이 있는 조밀한 모양으로 되어있다. 층에서 발생하는 압력강하는 층의 질량을 단면적으로 나눈 것과 같거나 약간크다. 보충기체는 제조된 고분자 입자를 제거하는 속도와 같은 속도로 층에 유입한다. 보충기체의 조성은 기체 분석기 16에 의해서 정해진다. 기체 분석기는

재순화되는 기체의 조성을 결정하며 보충기체의 조성은 반응구역내의 기체 조성이 정상상태를 유지할수 있도록 조정된다.

완전한 유동화를 위해서 필요하다면 재순환 기체와 보충기체의 일부는 총하부에 있는 18에서 반응기로 되돌려 보낸다. 기체 분배판 20은 층의 유동화를 돕기 위해서 설치되어 있다.

층에서 반응하지 않은 기체의 일부도 중합구역으로부터 제거된 재순환 기체에 포함되나, 대개는 입자가 떠있는 층위의 속도 축소부 14로 보냄으로서 층으로 다시 떨어지는 기회를 부여한다. 입자의 역류는 속도축소 구역의 일부일수 있는 사이클론 22에 의해 행해진다. 필요하다면 재순환 기체가 다음에 작은 입자가 열전달 표면과 압축기 날개와 접촉하지 못하도록 하기위해 고속으로 작은 입자를 제거하도록 설계된 필터 24를 통과 시킬수도 있다. 재순환 기체는 다음에 압축기 25에서 압축되며 이어서 층으로 되돌려 보내기 전에 반응열을 제거하는 열교환기 26을 통과시킨다. 반응열을 지속적으로 제거함으로써 현격한 온도 구배가 층의 상부에서 발생하지 않는다. 그러나 총하부의 6-12 인치의 층에서 불활성 기체의 온도와 층의 나머지의 온도사이에 온도 구배가 발생한다. 층의 온도를 정상상태에서 일정하게 유지하기 위해서 총하부의 윗부분의 재순환 기체의 온도를 즉각적으로 조정하여야한다. 이어서 재순환 기체는 바닥에있는 18에서 반응기로 되돌려지고 분산판 20을 통하여 유동화된다. 압축기 25는 열교환기 26의 흐름에도 놀수 있다.

분산판 20은 반응기 조작에서 중요한 역할을 한다. 유동층이 성장하거나 성장된 입자와 촉매 입자로 구성되어 있다. 고분자 입자가 활성이 있기 때문에 바닥에 가라앉는 것을 방지하여야 한다. 만일 정제되도록 방지하면 고활성의 촉매가 그곳에서 반응하며 결국 그곳에 붙어 버릴 것이다. 층의 바닥에서 유동화를 유지하기 위하여 충분히 고속으로 층을 통하여 확산하는 재순환 기체는 따라서 매우 중요하다. 분산판 20은 이와같은 목적으로 설치되어 있다. 판의 모든 구성원들은 고정되어 있으나 움직일 수 있는 형으로 사용가능하다. 어떤 설계단간에 그것은 층의 바닥에 잇는 입자를 통하여 재순환하도록 하여 유동화 조건을 유지하여야 하고 반응기가 조작되지 않을 때에는 고분자 입자의 정제층을 지지하여야 한다.

이 중합 반응에서 수소를 정지제로 사용할 수 있으며 수소/에틸렌의 비는 0-2 mole이 사용되고 있다. 기체 흐름에서는 촉매나 반응물에 불활성인 기체가 존재할 수 있다. 공촉매는 대개 가장 고온인 부분인 재순환 기체계에 유입한다. 재순환 라인으로의 유입은 분배기 27에서 라인 27A로, 즉 열교환기에서 하류로 하는 것이 좋다.

Zn(Ra)(Rb)의 구조를 갖는 성분 (여기서, Ra와Rb는 같거나 다른 C1-C14의 지방족 혹은 방향족 탄화수소 라디칼)도 수소와 함께 사용될 수 있다. 이것의 역할은 분자량 조절제 혹은 중합 정지제로서 생산된 공중합물의 용융 지수를 증가 시킨다. 반응기에 있는 Ti 화합물 1 몰당 0-50, 대개는 20-30 mole의 Zn 화합물이 반응기 내의 기체 흐름에 사용된다. Zn 화합물은 대개 탄화 수소 용매에 희석된

(2-10 wt%) 용액의 형태로 혹은 실리카와 같은 고체 희석 물질에 10-50 wt%로 흡착시켜 반응기로 도입한다. 이 조성은 발화성이다.

Zn 화합물은 도입기 27 근처의 도입기에서 재순환 기체흐름으로 도입한다. 유동층 반응기의 조작은 고분자 입자의 sintering 온도 이하에서 조작하는 것이 필수적이다. sintering이 일어나지 않게 sintering 온도 이하의 조작온도가 필요한 것이다. 0.94-0.97의 밀도를 갖는 HDPE를 제조하기 위해서는 대개 90-105°C 에서 조작하는 것이 좋다. 유동층 반응기는 1000 psi 까지의 압력에서 작동되나 대개 열전달이 용이한 범위인 150-350 psi 에서 반응한다. 압력의 증가는 기체의 단위 용적당 열용량을 증가시킨다.

촉매는 분산판 20 상부에 있는 점 30에서 소비되는 양과 같은 양으로 도입한다. 촉매는 불활성 기체인 질소나 아르곤과 같은 기체와 함께 층으로 도입된다. 분산판 상부의 점에서 촉매를 도입하는 것은 중요하다. 촉매가 고활성이기 때문에 분산판하부에서 도입할 경우 그곳에서 중합이 시작되어 분산판이 막혀버리게 된다. 그러나 분산판 상부로 도입할 경우 촉매를 층 전체로 분산시킬 수 있고 과열부의 형성에 이르는 촉매의 농도가 비정상적으로 높은 부분의 형성을 방지할 수 있다. 주어진 조작조건하에서 유동층은 생성된 고분자를 회수하고 또한 같은 속도로 고분자가 생성됨으로서 항상 같은 높이를 유지한다. 열발생속도는 제품의 형성과 밀접한 관련이 있기 때문에 반응기를 가로지르는 기체의 온도 상승을 측정함으로써 일정한 기체속도에서 고분자형성의 속도를 결정할 수

있다. 입자 고분자 제품은 대개 분산판 20에 근접한 부분 34에서 연속적으로 회수하고 입자가 회수부에 도달하였을 때 과중합과 sintering 을 피하기 위해 입자가 가라앉기전에 배기되는 기체흐름의 일부분과 현탁상태에 놓이게 된다. 위에서 언급하였듯이 한 반응기에서 다른 반응기로 제품을 유도하기위해 현탁 기체가 사용될수 있다. 입자 고분자 제품은 분리부 40을 조절하는 한쌍의 시간조절 밸브 36과 38의 연속적인 조작에 의해서 회수된다. 밸브 38이 막혀 있는동안에 밸브 36이 얼마간의 기체와 제품을 밸브 36과의 사이에 있는 40으로 방출시키기위해 밸브 36이 열린다. 다음에 밸브 36이 막히고 38이 열려 제품을 외부의 회수부로 보낸다. 밸브 38은 이어서 다시 닫혀서 다음의 제품 회수 조작을 기다리게된다. 마지막으로 시동과 조업 중지 동안에 배기를 위해서 적당한 배기 장치가 유동층 반응기에 되어 있다. 이 반응기는 교반매체나 반응기벽 청소 매체의 사용이 필요치 않다.

2. 제품의 특성

PE의 특징은 용융수지(MI)와 밀도로 알 수 있다. 용융수지는 고분자 용융물의 유동특성이며 주어진 조건에서 공극을 통하여 흐르는 고분자의 양으로 결정한다. 용융수지는 중량평균분자량과 역의 관계를 가진다. 즉, 용융지수가 증가하면 중량평균분자량은

감소한다. 상용 LLDPE의 용융지수는 0.01 g/10 min에서 수백 g/10 min에 이르기까지 다양하다. 이는 중량평균분자량 300,000 - 30,000에 해당한다.

LLDPE의 시장과 용도는 제품의 성질과 성형의 노하우에 따라 대단히 다양해졌다(그림2-3). PE생산업체에서는 제품의 다양성을 최대화하는 공정을 고르기 마련이다[12].

고압, 유리라디칼 LDPE공정은 밀도조절에 대단한 문제가있고(그림2-4) 이는 제품조성에 의해 밀도가 결정되지 않고 반응속도론에 의해서 정해지기 때문이다.

저압슬러리 공정에 의한 LLDPE는 광범위한 용융지수를 가지나 밀도의 범위는 제한되어있다(그림2-5). 밀도가 감소하면 수지용해도가 증가한다. 0.930 g/cm의 밀도에서 용해도가 커져서 결국 반응기에 녹아 붙게된다.따라서, 슬러리공정은 중간및 고밀도의 LLDPE의 제조에는 적합하나 저밀도의 LLDPE제조에는 부적합하다.

저압 용액공정으로는 다양한 범위의 밀도를 갖는 LLDPE를 제조할수있으나 반면에 광범위한 용융지수의 LLDPE를 얻을수 없다(그림2.6).용융지수가 감소함에따라(분자량 증가함에따라) 용액점도가 증가한다. 점도가 증가하면 어떤 점에서 반응기 조작성과 생산성이 떨어진다. 용액공정LLDPE수지가 0.25 g/10 min와 같이 낮은것도 얻을수가 있다고는하나, 실제로는 반응기 조작성을 고려할때 1.0 g/10 min이하의 것은 생산하기 어렵다. 따라서 용액중합이 낮은 용융지수에서 높은 것까지 생산은 가능하나

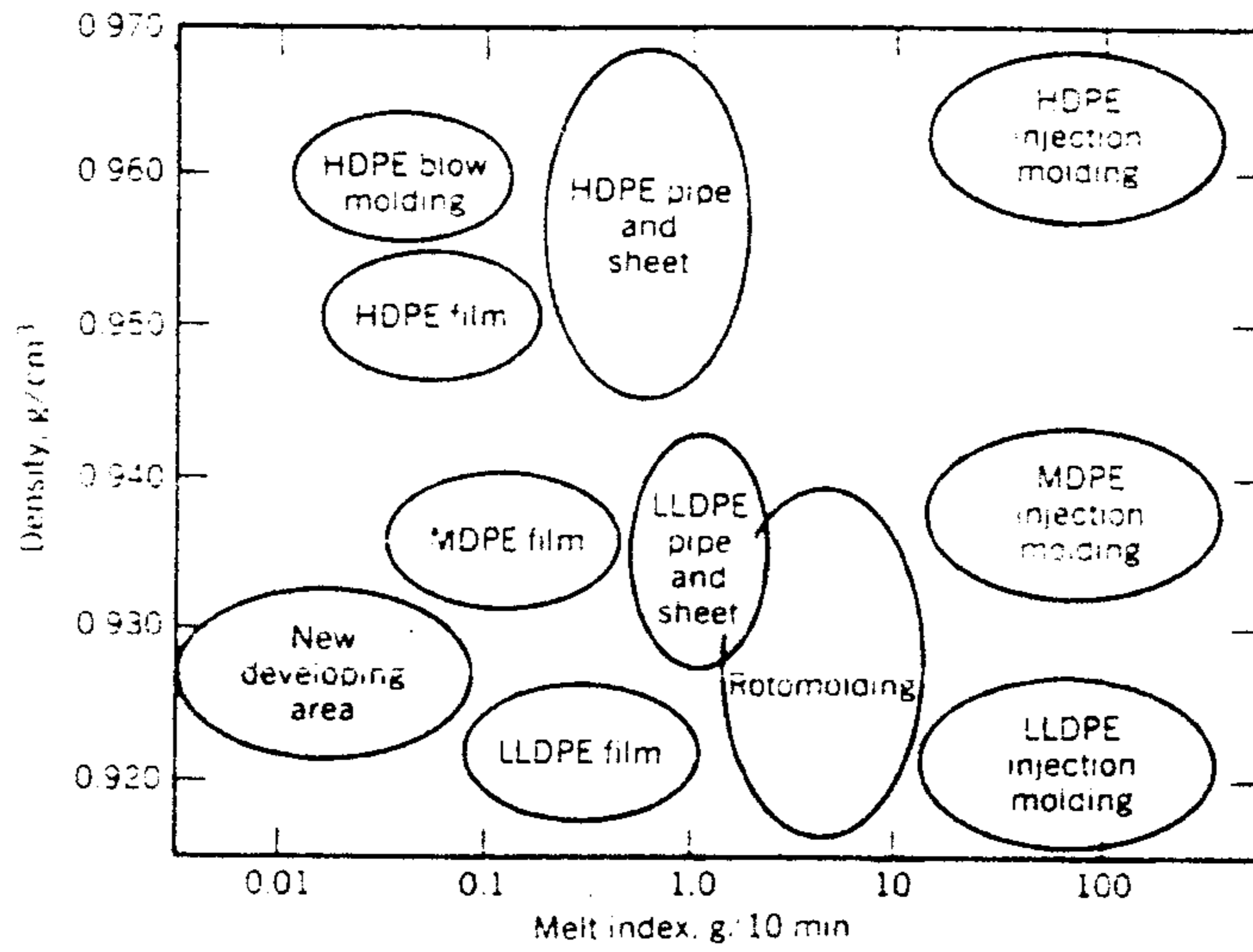


그림 2.3 Linear polyethylene markets : Melt index vs density

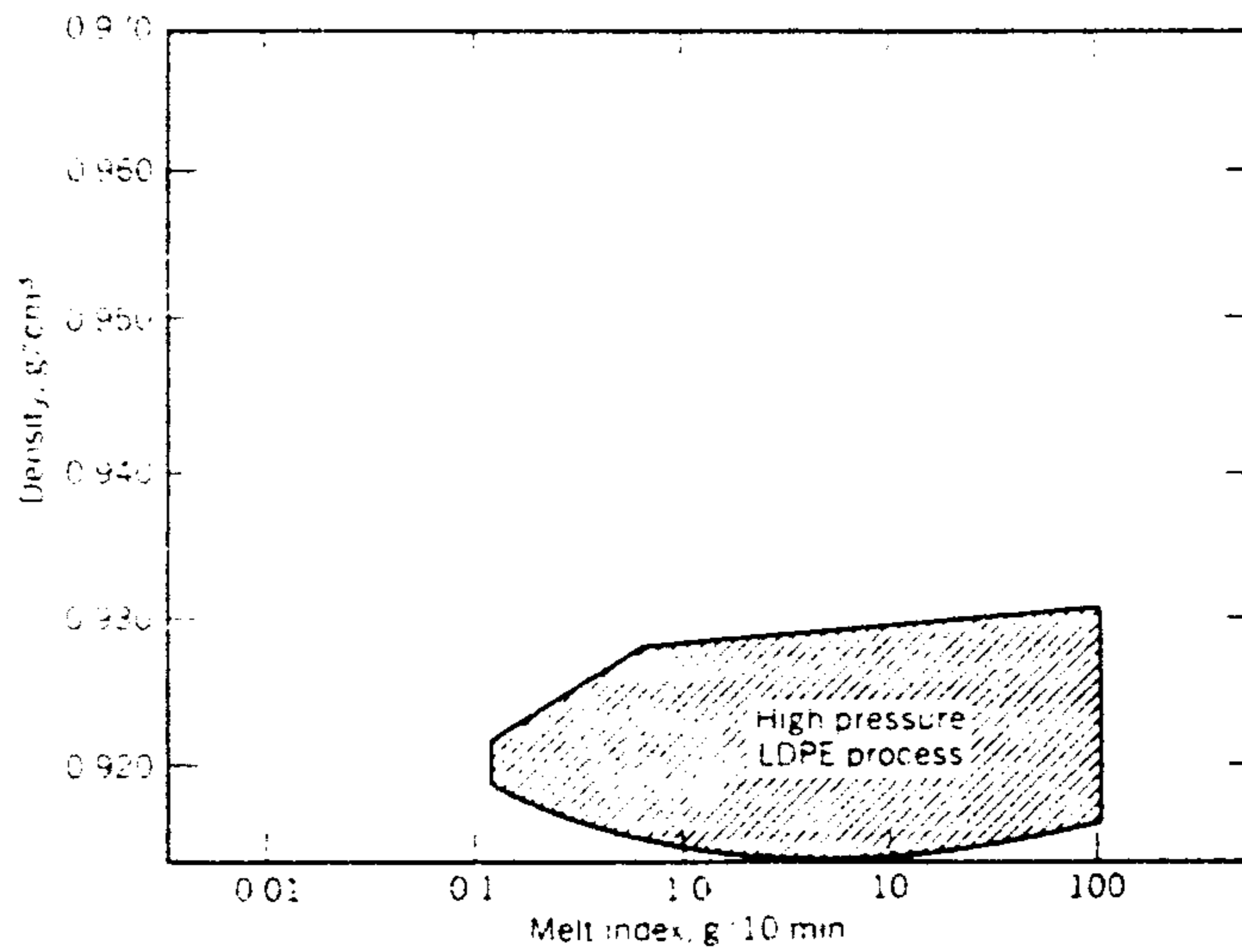


그림 2.4 HP-LDPE processes : Melt index vs density

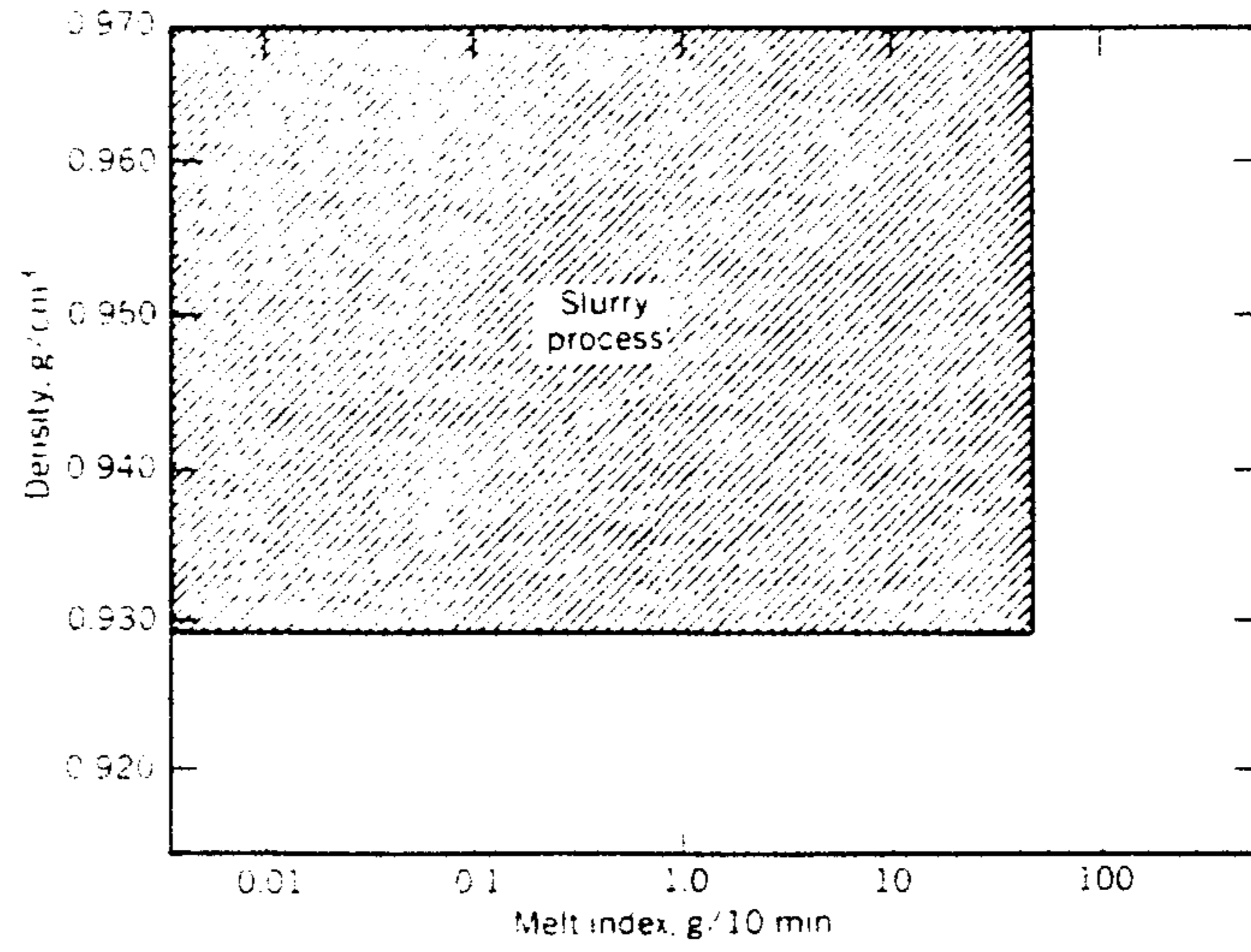


그림 2.5 Slurry processes : Melt index vs density

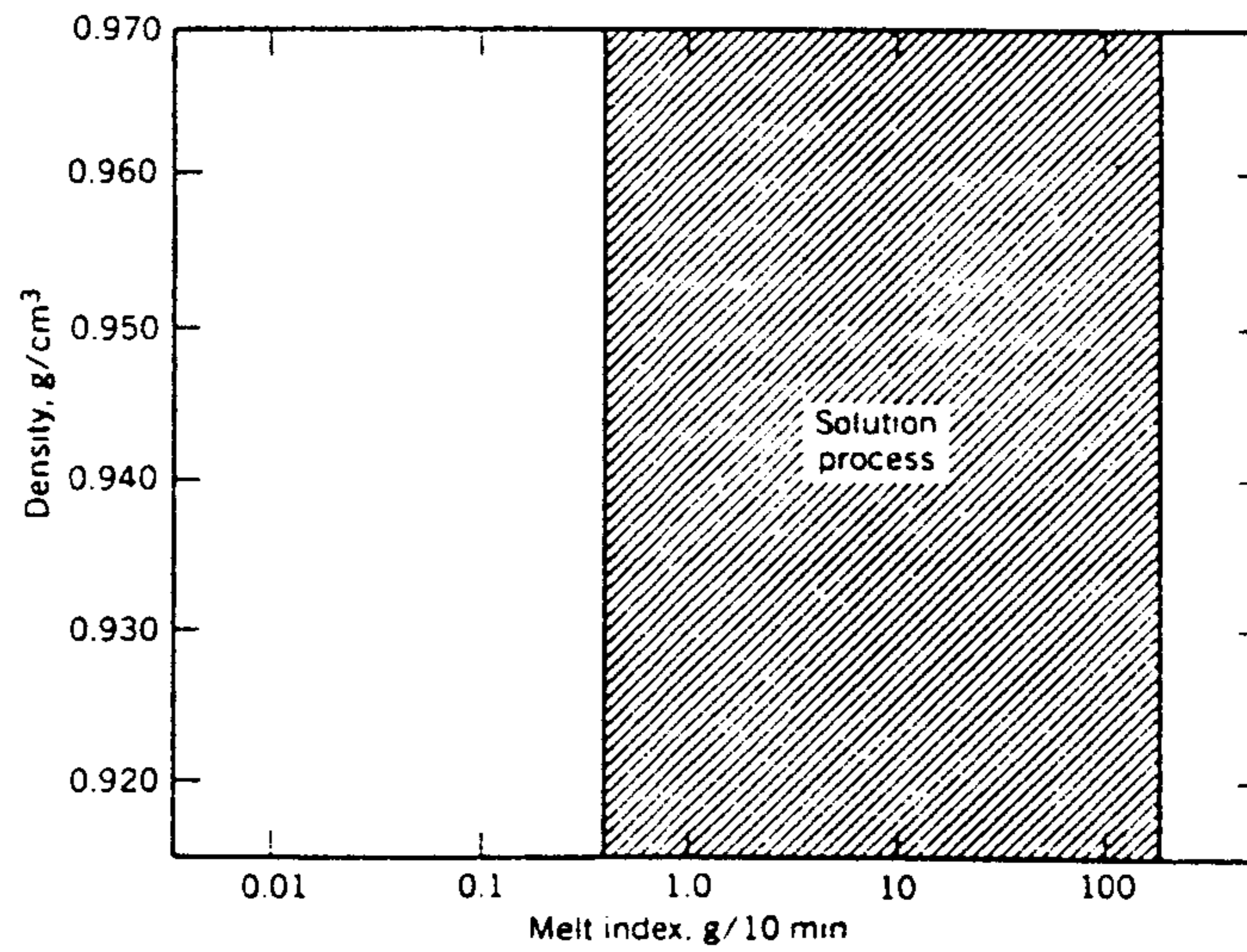


그림 2.6 Solution processes : Melt index vs density

실제로는 낮은 용융지수의 LLDPE의 생산에는 부적합하다.

LLDPE용으로 개선된 고압공정은 용융지수 및 밀도 두가지 면에서 모두 문제가 있다(그림2-7). 대단히 높은 압력과 온도로 인하여 수지의 밀도를 떨어뜨리는 부산물이 형성되게 된다. 이공정에서 얻을수 있는 최고 밀도는 0.956 g/cm이다. 또한 높은 반응온도와 공중합물에 의한 정지반응으로 낮은 용융지수의 제품을 얻기가 힘들다. 따라서, LDPE공정에서 전이금속촉매를 사용하여 제한된 범위의 LLDPE만을 생산할 수 있다.

저압 기상유동층공정은 가장 넓은 범위의 LLDPE를 생산할 수 있는 공정이다. 이 공정에서는 용매 혹은 희석제가 필요하지 않아 용해도와 점도에 의한 제한이 없다. 기상공정으로 완전한 범위의 밀도 즉, 0.915 - 0.970 g/cm의 LLDPE를 생산할수 있으며 0.01 g/10min - 200 g/10min의 용융지수를 갖는 LLDPE를 쉽게 생산할 수 있다(그림2-8). 특히 모든 범위의 제품을 같은 생산성으로 생산할 수 있다.

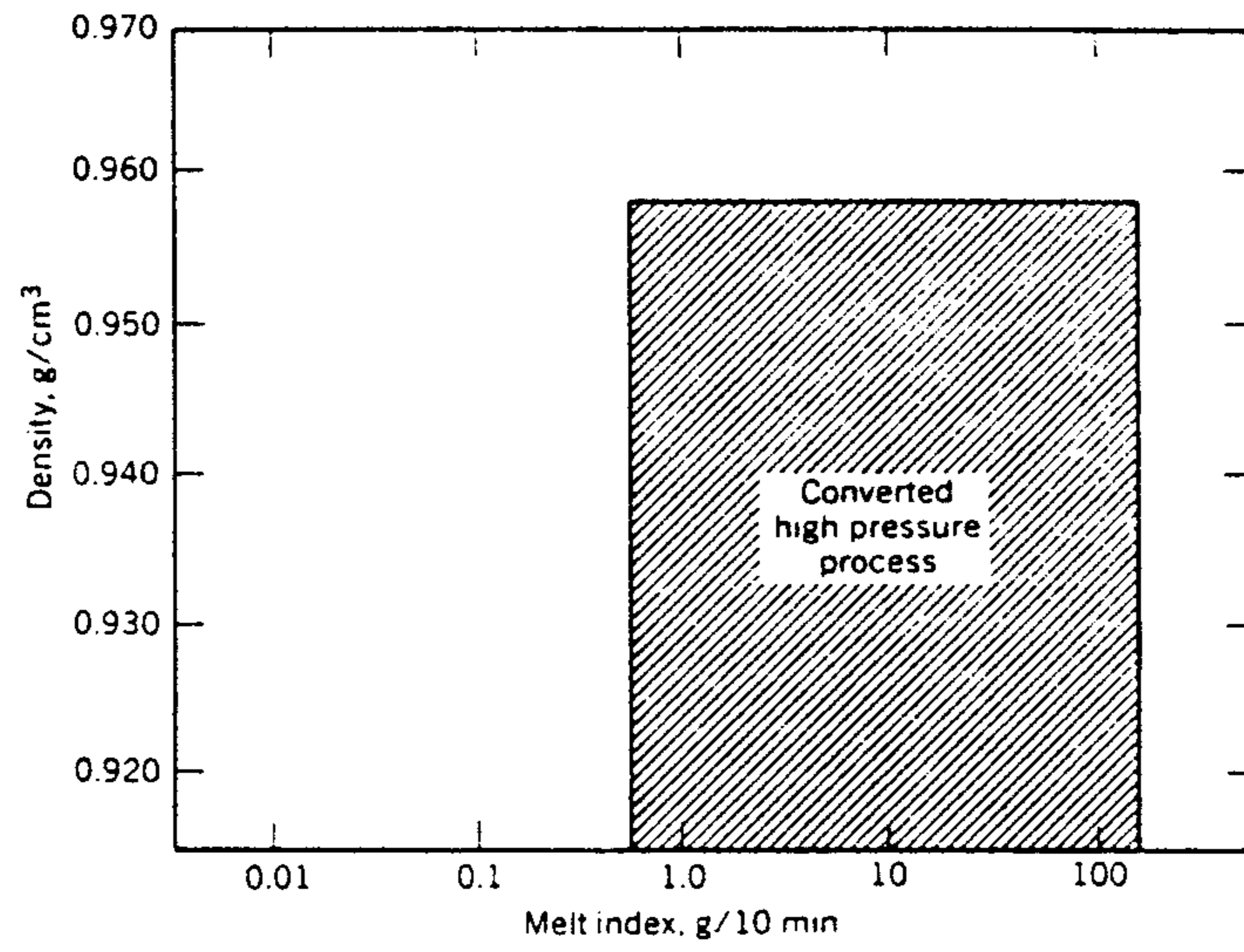


그림 2.7 Modified IIP process : Melt index vs density

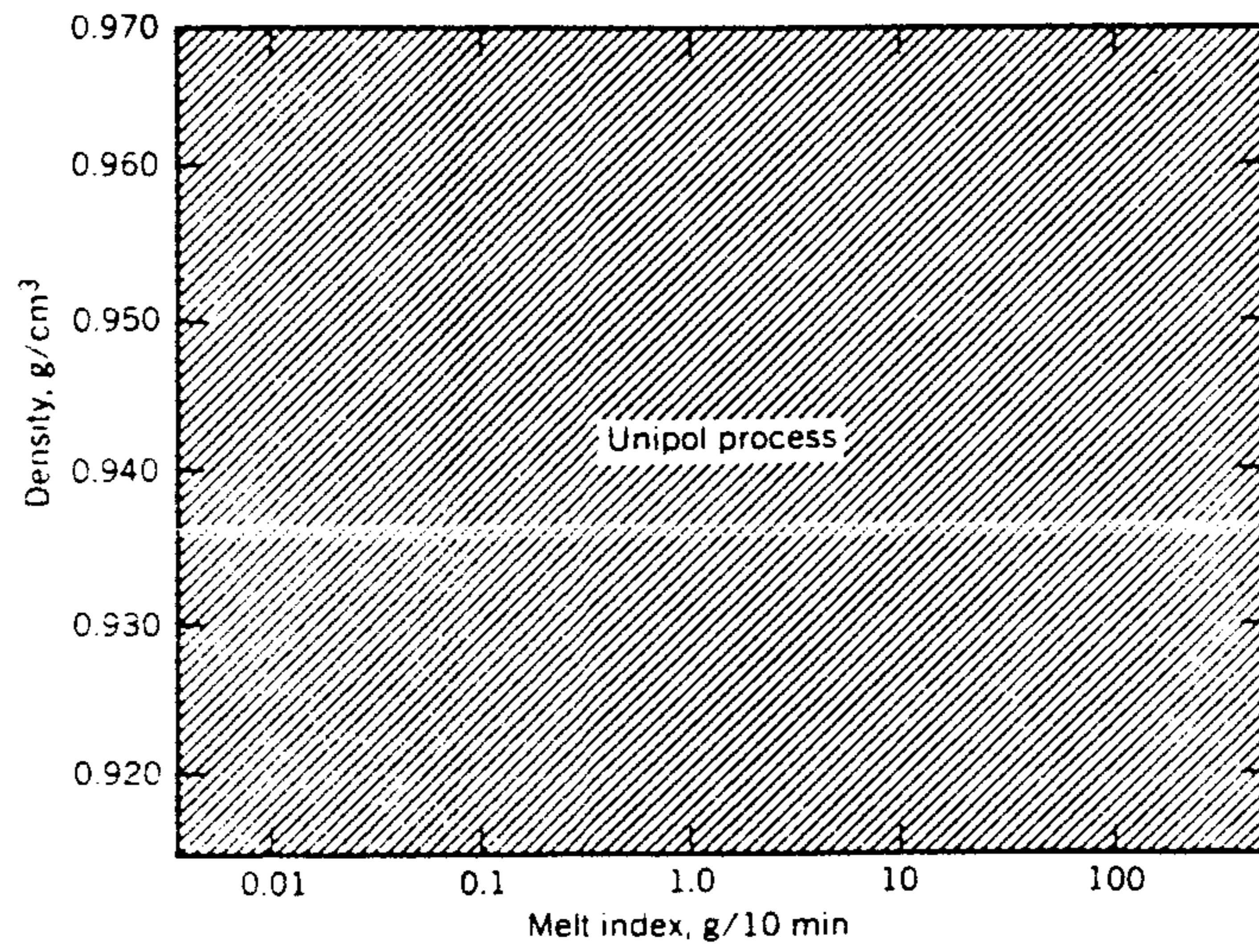


그림 2.8 Unipol process : Melt index vs density

제3절 실험 결과 및 검토

본 연구에서 LLDPE의 경우에 HDPE와 같은 반응기와 촉매를 사용하였기 때문에 실험 방법 및 촉매 제조에 대한 사항을 HDPE 보고 내용에 설명하였다.

1. 에틸렌-프로필렌 공중합

그림 2-9 는 에틸렌을 프로필렌과 공중합 시켰을 경우 프로필렌의 함량에 따른 중합 반응 속도곡선을 나타내고 있다. 프로필렌의 몰비가 10 - 20 %까지는 에틸렌만 중합반응 시켰을 경우보다 공중합 속도가 높음을 나타내고 있다. 초기 공중합반응속도가 프로필렌 몰분율이 20 % 일때보다 10 % 일경우 더욱 빠른 중합속도를 보여 주고 있으며, 비활성화 속도에서는 더 급격한 감소속도를 나타내고 있다. 또한 30% 이상일 경우에는 공중합속도가 거의 비슷함을 보여주고 있다.

소량의 프로필렌의 첨가가 에틸렌만의 중합속도보다 큰결과를 보였는데 촉매활성점만으로 이 현상을 설명하며 중합속도상수가 공중합의 경우 에틸렌만을 중합할 경우보다 크기 때문이라고 설명할 수 있다. 그러나 더많은 공중합비에서는 감소하는 현상이나, 활성점에 대한 특성연구의 관점에서 보면 이러한 설명은 적절하지 않고 다른현상 때문인 것 같다. 다른 설명으로는 단량체의 확산저항의 측면에서 단량체의 활성점에 접근이 용이하기 때문이라고

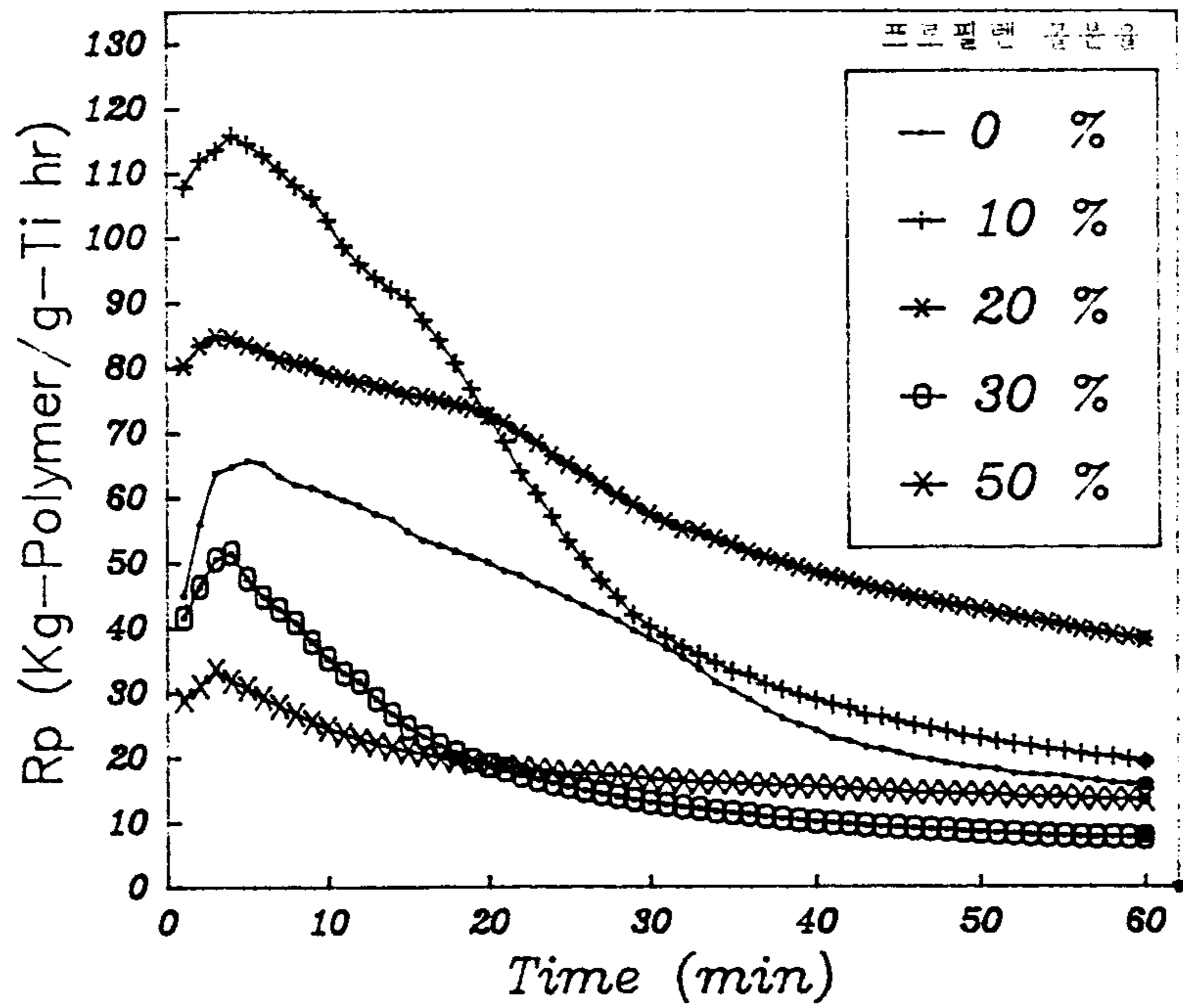


그림 2 - 9. 프로필렌 함량에 따른 에틸렌 - 프로필렌 공중합

반응조건 : $[Ti]=2.088 \times 10^{-5}$ mole ; 온도 = $50^{\circ}C$

$[AlEt_3]=0.5346$ mmol/l ; 전체 압력 = 0.4 Psig

설명할 수도 있다. 높은농도에서 중합속도가 낮은 이유는 일반적으로 에틸렌이 모든 활성점에서 중합되지만 알킬기를 갖는 올레핀들은 선택적인 활성점에서만 중합되기 때문에 낮은 중합속도를 보이기 때문이다.

그림 2 - 10은 1시간동안에 생성된 고분자의 수율을 프로필렌 농도에 따라 비교한 것인데 앞의 그림 2-9의 현상을 확실히 보여주고 있다.

표2-2 프로필렌 함량에 따른 고유점도의 변화

프로필렌 함량 (mol %)	고유점도 (ml/g)
10	5.96
20	3.11
30	2.257
50	1.723

표2-2은 프로필렌의 몰 함량에 따른 고유점도를 나타내어 주고 있으며 프로필렌의 함량이 많을수록 고유점도의 값이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 고유점도는 고분자의 물성을 나타내는 값으로 고분자의 구조를 간접적으로 추정할 수 있다. 일반적으로는

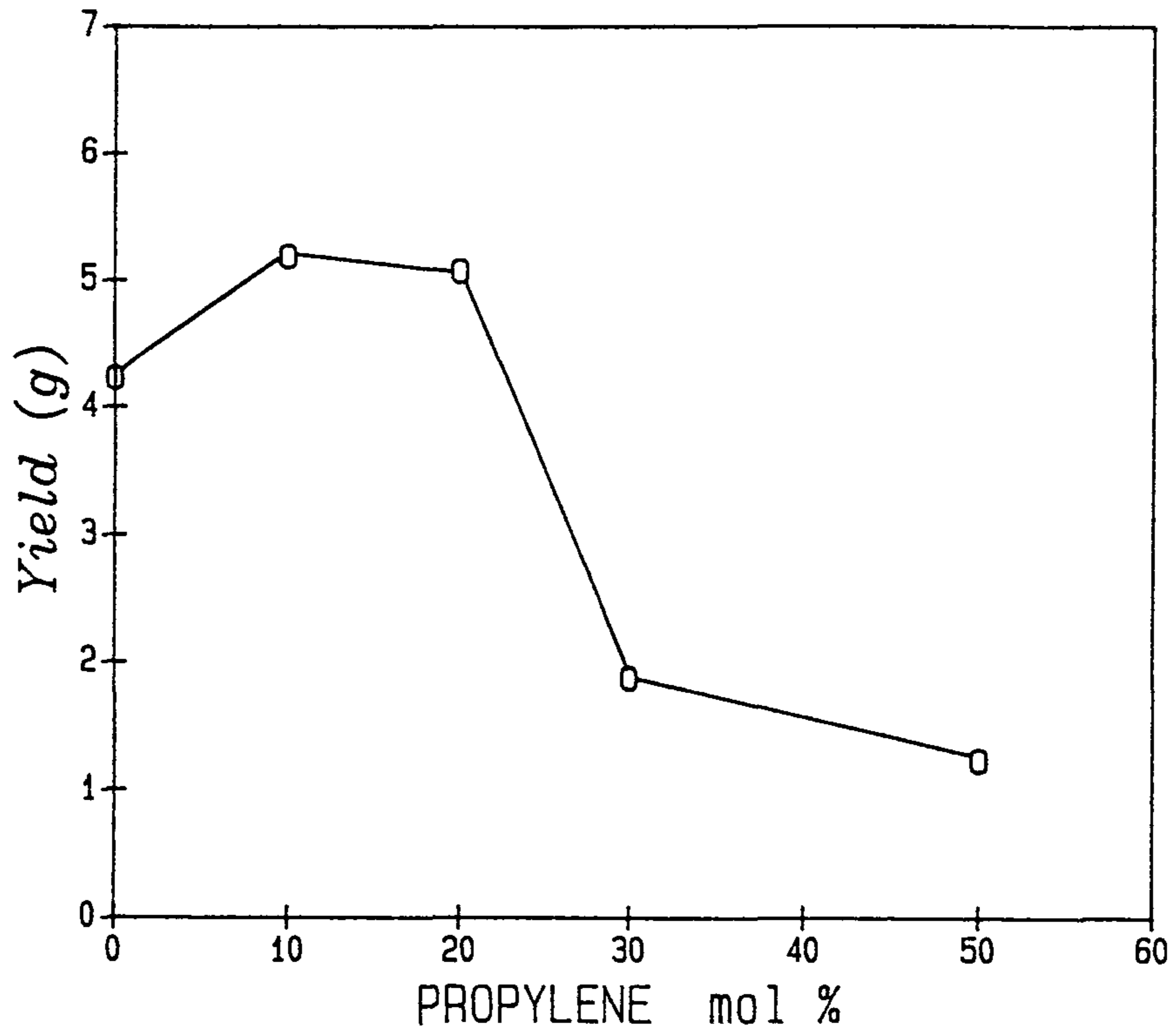


그림 2 - 10. 프로필렌의 함량에 따른 수율의 변화

반응조건 : 전체압력 = 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

[Ti] = 2.088×10^{-5} mole

고분자 사슬 길이의 길고 짧음에 따라 점도가 변하지만 이 경우에는 수소를 첨가하지 않았기 때문에 사슬의 길이, 즉 분자량은 거의 비슷하다고 볼수 있다. 점도의 변화는 공중합 시킨 프로필렌의 불은 숫자와 연관되므로 점도의 감소는 프로필렌이 많이 붙어 있음을 나타낸다. 이러한 측쇄(branch)의 숫자를 정량적으로 알려면 IR분석으로 정확히 알수 있다. 본 보고서에 정량적 IR분석 결과를 보이지는 않았지만 정성적 IR분석 결과 점도가 낮은것이 많은 프로필렌이 붙어 있음이 확인 얻었다.

2. 에틸렌-1-부텐 공중합

그림 2-11은 에틸렌과 1-부텐의 공중합속도곡선을 나타내어주고 있다. 에틸렌만 중합했을때보다 어느정도의 1-부텐을 첨가했을경우에 중합반응속도가 높게 나타내고 있다. 그러나 1-부텐의양이 30 mol % 이상일 경우에는 공중합속도가 감소하고, 또한 50 mol%일때와 거의 비슷한 중합반응속도를 나타내고 있다. 앞의 프로필렌 공중합의 경우와 거의 유사한 결과를 보여주고 있다. 그림 2-12는 수율을 부텐 농도에 따른결과인데, 이것도 프로필렌과 같은 형태를 보여주고 있다. 프로필렌 공중합의 결과와 차이나는 점은 부텐의 경우가 농도가 소량일때(10%)중합속도의 증가가 더욱 큰 결과를 보이고 있다.

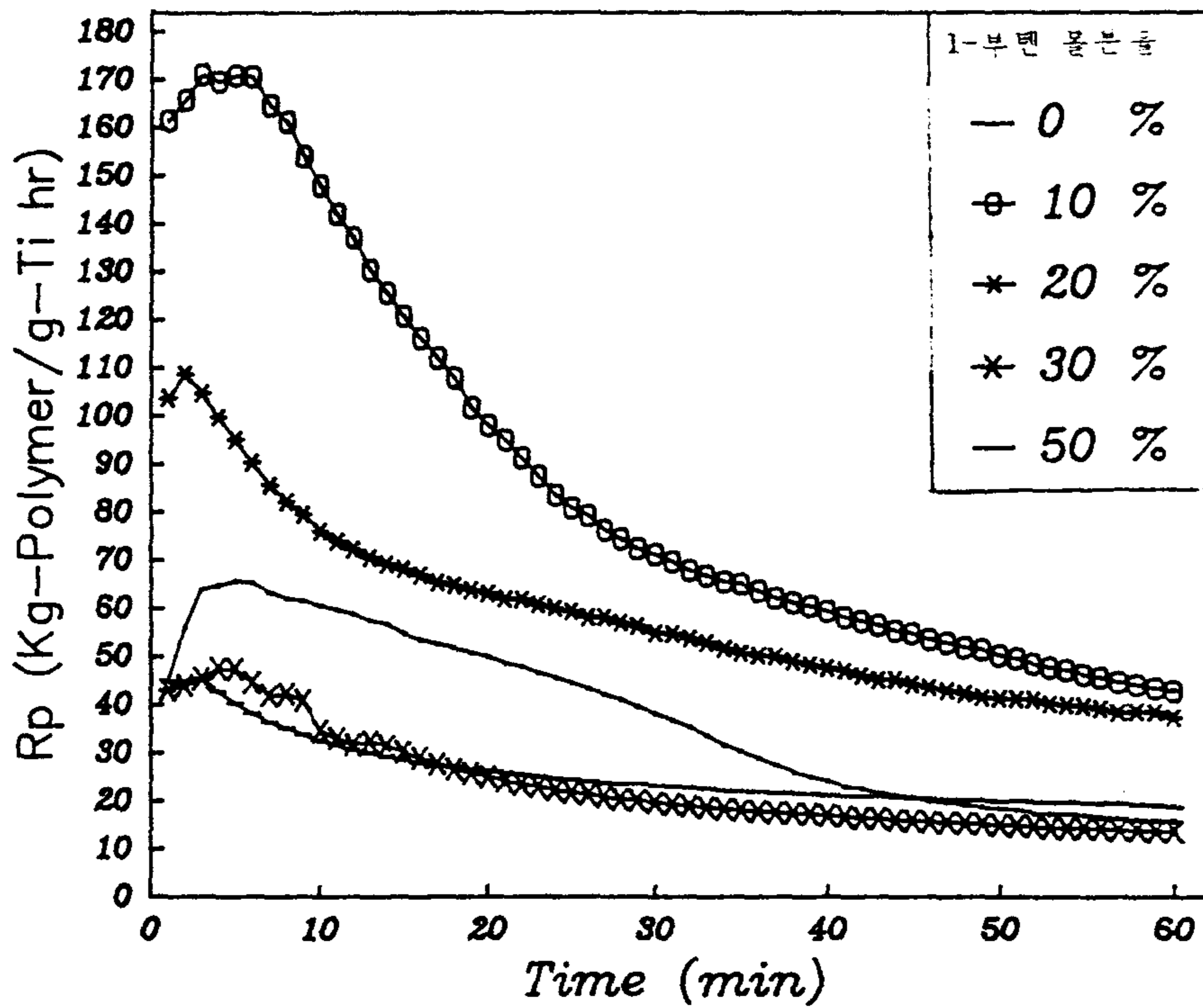


그림 2 - 11. 1-부텐의 함량에 따른 에틸렌-1-부텐 공중합

반응조건 : $[Ti] = 2.088 \times 10^{-5}$ mole ; 전체압력 = 0.4 Psig

$[AlEt_3] = 0.5346$ mmol/l

온도 = 50°C

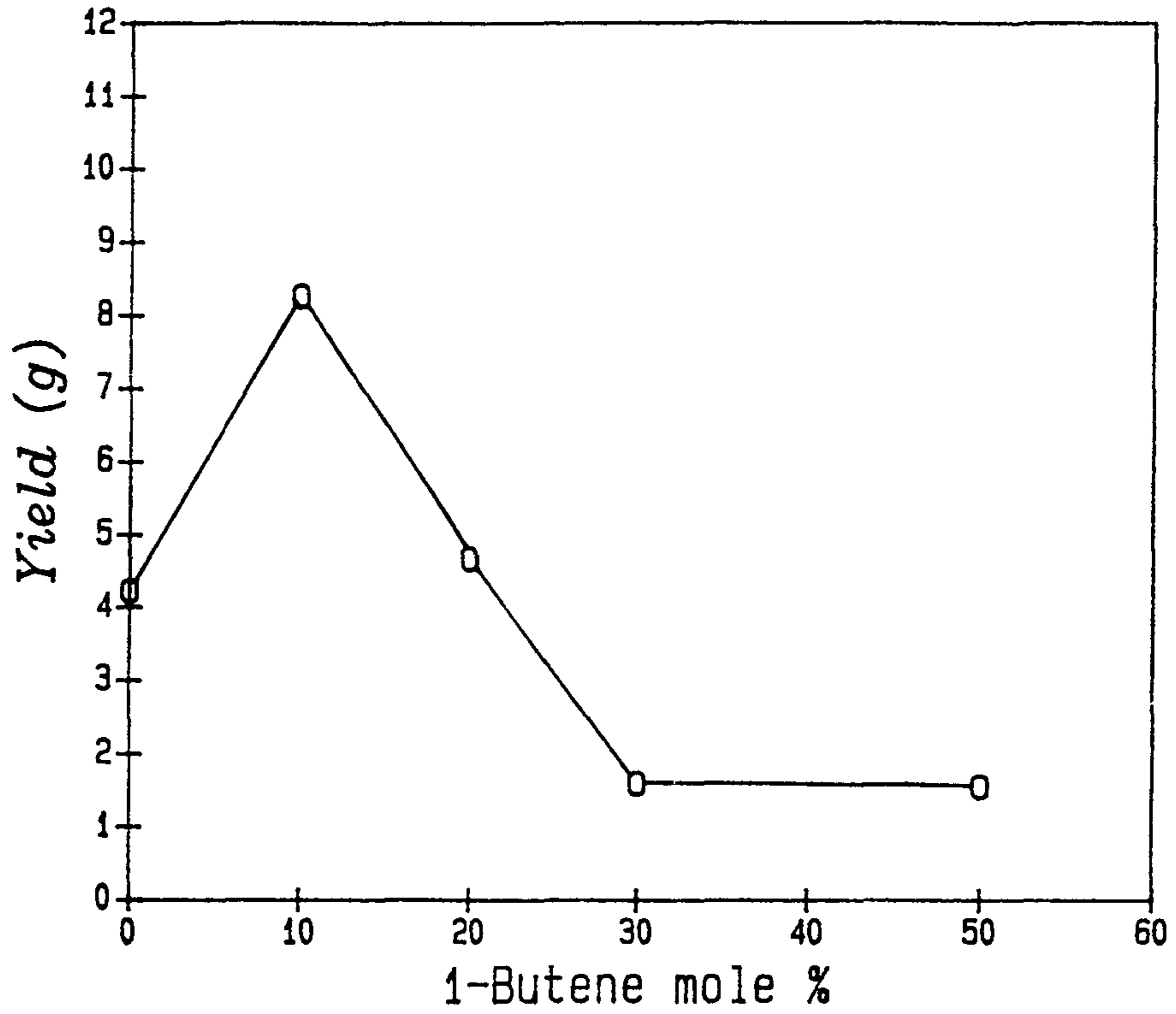


그림 2 - 12. 1-부텐의 함량에 따른 수율의 변화

중합조건 : 전체압력=0.4 Psig ; [Ti]= 2.088×10^{-5} mole

[AlEt₃]=0.5346 mmole/l

중합시간: 1 hr ; 온도 : 50°C

표2-3. 1-부텐의 함량에 따른 고유점도의 변화

1-부텐함량 (mol %)	고유점도 (ml/g)
10	4.159
20	3.369
30	1.852
50	2.015

표 2-3는 1-부텐의 함량이 증가함에 따른 고유점도의 변화를 보여주고 있으며, 1-부텐의 함량이 30몰% 일때까진 감소 하다가 50몰% 일때는 큰 변화가 없는 결과를 얻었다.

부텐함량에 따라 고유점도가 큰 감소를 보여 주었는데 이것은 본 실험에 사용한 촉매가 부텐에 대한 반응성이 큰것을 보여준다. 즉 공중합식의 부텐의 reactivity ratio가 큰 값을 갖을 것이다. 30%이상에서는 큰 변화가 없는데 이에 대한 설명은 자세한 실험이 더 요구되지만, 본 실험결과로 설명하면 30% 이상에서는 부텐이 붙은것이 둔화되는 것이 아닌가 한다. 이상의 공중합결과에서 본 실험에 사용한 촉매가 공단량체에 대한 선택성이 우수하다는것을 알 수 있었다.

제4절 결론 및 건의사항

본 보고서는 그 동안의 촉매연구보다는 기상반응에 대한 특성을 알고자 하였다. 제2차 보고서의 슬러리 중합에 대비하여 기상중합은 최근 각광받는 공정이므로, 이에 대한 연구는 신 공정설계에 도움이 되리라 본다.

촉매에 대한 연구도 병행되어 2차년도의 촉매를 개선하려는 방향으로 촉매를 제조하여 실험하였다. 슬러리 중합에 사용한 $MgCl_2$ 를 기초로 한 촉매에 비하여 활성은 약간 낮게 나타났고 생성 공중합물의 LLDPE로의 물성은 자세한 분석은 못하였지만 더 좋은 결과를 얻었다. 즉, 공단량체에 대한 촉매의 반응성이 우수하였다. 활성이 떨어지는 이유는 우선적으로 기상중합으로 인해 슬러리 중합에 비하여 촉매분산이나 불순물에 대한 촉매의 직접적인 노출이 한 것 같다.

본 보고서중 LLDPE부분은 생성물의 분석기기 부재로 인해 고분자의 분석이 미흡 하였지만, 그 동안의 연구성과는 연구목적인 촉매의 개발문제라는 관점에서 훌륭히 수행되었다. 그러나 촉매에 대한 화학적 이론 설명이나, 생성 공중합물의 분석 연구가 계속 되어야 한다. 이에 따라 실제 공장에 직접사용 되도록 촉매의 개선이 이루어질 것이다.

참고 문헌

1. R.P.Quirk, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", MMI Press, New York (1983).
2. H. Georgee, "Copolymerization", John Wiley&Sons, Inc., New York (1964).
3. Chem. Eng., 86,80 (Dec. 3, 1979).
4. F.J. Karol and F.I. Jacobson, "Catalytic Copolymerization of Olefins", (Proc. Int. Symp.), 323 (1985).
5. Y.V. Kissin and D.L. Beach, IUPAC Macro. Symp., 252 (1982)
6. T.E. Nowlon, Y.U. Kissin, and K.P. Wanger, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 26, 755(1988).
7. H.J. Cantiw, "Advances in Polymer Science", Elsevier, New York (1986).
8. S. Nakano, Y. Goto, J. Appl. Polym> Sci., 26, 4217 (1981).
- 9 E.E. Drott, R.A. Mendelson, J.Polym. Sci. Part-2,8,1356 (1970).
10. S.J. Kurtz, Plast. Eng., Sep. 59 (1985).
11. L. Wild, R.Ranganath, A. Barlow, J. Appl. Poly. Sci., 21, 3331 (1977).
12. Encyclopedia of Polym. Sci. Eng., Vol 6, 429 (1986).
13. K.Soga, R.Ohnishi, and Y. Doi, Polym. Bull.,9,299 (1983)
14. N. Kashiwa, A. Mizuno, and S. Minami, Polym. Bull.,

12, 105 (1984).

15. U.S Pat., 4011382 (1977).

16. European Pat., 12147 (1979).

제 3 장 HDPE 중합 촉매

제 1 절 서론

초기에틸렌 중합은 고온, 고압에서 자유라디칼 반응에 의해 저밀도 폴리에틸렌이 중합되었고 1950년 초에 중합촉매가 발명되어 저온 저압에서 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 제조할 수 있게 되었다(1,2). 1951년 Indiana Standard Oil 에서 molybdenum oxide를 환원시켜 중합용 촉매로 사용 하였고, 1953년 Philips Petroleum 에서는 담지된 chromium oxide를 사용하였다. 같은 해에 Ziegler는 환원된 titanium chloride 와 aluminum alkyl을 촉매로 사용하여 에틸렌을 중합하였다. 1954년에 Natta에 의해서 입체규칙성의 기본 원리가 확립되어 올레핀 중합촉매에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다(1-5).

HDPE는 중요한 열가소성수지로 blow molding 과 injection molding에 가장 많이 쓰이고 다음으로 파이프와 튜브에 많이 쓰이며 필름이나 전선에도 사용된다(1,2,6). HDPE는 밀도가 0.941 - 0.967g/cc로 저온저압으로 중합된 가지가 적고 결정화도가 큰 폴리에틸렌을 말한다. 이것은 고압에서 가지가 많고 밀도가 0.910 - g/cc로 저온 저압에서 중합된 가지가 적고 결정화도가 큰 0.940 g/cc로 낮은 LDPE와 구분되며 1970년대 중반에 개발된 저온 저압에서 α -olefin을 comonomer로 사용하여 중합한 선형저밀도

폴리에틸렌(LLDPE)과도 구분된다(1,2,5,6).

본 연구과제의 하나인 기상 중합 공정은 1968년도에 Union Carbide사에서 유동층 반응기 (300 psig, 85 - 100 °C)를 사용하여 처음으로 상업화 하였다. 1976년 BASF사에서는 연속 교반식 반응기 (CSTR, 500 psig, 100 - 110 °C)로 사용하였다. 1977년 Union Carbide사에서는 전래의 고압 plant에서 생산할수있는 같은 양을 1/10정도의 space에서 생산할수 있게 되었고, 에너지 소비도 50 - 70 %를 절약 할수있는 Unipol 기상 공정을 완성하였다. 최근에는 Naphtachimie 사에서는 Mg-compound에 담지된 고효성 Ziegler type 촉매를 60 - 100 °C, 5 - 30 bars에서 사용하는 기상공정을 소개하였다. 또한 Amoco사에서는 수평 교반층 반응기로 Ziegler type 이나 담지된 크롬산화 촉매를 사용하여 HDPE를 생산하였다(6). 1981년 전 세계의 폴리에틸렌 생산량은 5.3×10^6 톤 이다. 이중 고압 반응기에 의한 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 56 %, 저압 반응기에 의한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 38 %, 저압 반응기에 의한 저밀도 폴리에틸렌은(LLDPE) 6 %을 생산하고 있다(7,8). 고효성 촉매 system 의 개발은 간단한 저압 기상중합공정을 가능하게 했다. 즉 기존의 촉매system에서 촉매와 고분자와의 분리공정이 필요했으나, 고효성 촉매의 경우 촉매의 회수공정이 필요없게 되었다. 기상 중합공정의 특징을 살펴보면 고체촉매상에서 디량체가 반응하는 가장 간단한 공정이며, 액상 슬러리나 괴상 중합보다 에너지 소비가 적다. 또한 중합할때 용매를 사용하지 않기때문에 고분자의 건조단계가 필요없게되어 비용이 절약된다. 그러나

반응열의 제어가 어려워 반응기의 온도 조절이 어렵다.

본 보고서에서는 1차년도, 2차년도의 과제수행에서 얻은 촉매제조기술 및 중합 기술을 바탕으로 $Mg(OEt)_2$ 를 기본 담체로 하는 촉매를 제조하고 기상중합 성능을 여러가지 인자를 고려하여 연구하고 HDPE용 Mg/Ti계의 촉매제조와 촉매특성 그리고 이러한 촉매로부터 생성된 고분자의 물성을 분석 하였다.

제2절 HDPE 기상중합공정

HDPE를 제조 하기위한 최신기술인 기상중합은 Union Carbide사가 1968년에 텍사스에 공장을 세움으로서 세계에 소개되었다. 다른 여러회사에서도 이 기술을 더욱 발전 시켰는데 특히 Naphthachimie와 British석유 Amoco 등에서 나름대로의 기술을 확보했다. 기상기술은 비교적 낮은 압력에서 다양한 촉매를 사용하여 에틸렌을 중합할 수 있다. 이 기술에서는 에틸렌 중합이나 공중합을 할때 고체촉매를 사용하여 기상의 단량체와 접촉시킨다. 이 계는 수평 paddle 이나 screw와 같은 기계적 수단으로 교반시키기도 하고 PE 입자층을 유동화 시킬수 있는 에틸렌의 기상 유동을 통하여 교반하기도한다.

Union Carbide 기상공정은 이미 LLDPE 중합촉매 부분에서 설명한바와 같이 HDPE 및LLDPE 생산에 적합하다(21 - 24). 반응기는 길이 대 직경의 비가 약 7인 전형적인 유동층으로 되어 있다. 균일한 유동화는 반응기 바닥에 위치한 분배판을 통하여 흐르는 에틸렌 기체에 의해서 이루어지고 에틸렌의 빠른 순환에 의하여 반응열이 제거된다. 즉, 유동화와 반응열제거를 위해 에틸렌이 빠른 속도로 순환되기때문에 한번 순환할때의 전화율은 2 % 정도이나, 미반응 에틸렌은 반응기 출구로 나와 고분자입자와 분리되어 냉각된 후 압축되어 재순환된다. 촉매는 용매를 사용하지 않고 연속적으로 투입되고 생성된 고분자는 유동층으로부터 연속적으로 회수된다.

전형적인 크롬촉매는 bis(cyclopentadienyl)Chromium 즉

chromocene을 실리카에 담지 시킨 것이며 silane, 암모니아 등으로 처리하여 개선시키기도 한다. chromocene의 탄화수소용액을 촉매담체(주로 Davison 952 silica)에 가하여 제조하는데 이때 사용되는 담지체의 표면적은 $285 \text{ m}^2/\text{g}$, 공극직경은 20 nm 정도이다. 담지체는 사용전에 두단계로 예비건조 시킨다.

예비건조의 조건에 따라 chromocene과 화학 반응을 할 반응site인 히드록실기의 표면밀도가 조절된다. 예비건조된 담지체는 처음에 대개 150°C 에서 활성화 시키며 다음에 약간 높은 온도에서 활성화시킨후 촉매제조 탱크에 옮겨서 chromocene 및 개선제와 반응시킨다.

chromocene 촉매의 생산성은 약 9 Kg-PE/g 촉매로서 대단히 높으며 이는 약 800 Kg-PE/g-Cr 에 해당한다. 따라서 제품의 deashing 공정이 필요없다. 반응기는 100°C 이하에서 유지되며 정확한 온도조절을 위해 에틸렌의 전환율을 낮게 유지한다.

Ziegler-Natta촉매와 같은 다른 촉매도 큰 문제없이 사용할 수 있으나 대개 생산성이 실리카 담지 chromocene 촉매에 비하여 낮다.

제품은 주기적으로 반응기에서 회수하고 여과를 통하여 미립자의 것을 제거한다. 제품의 평균입자크기는 약 $500 \mu\text{m}$ 로 안정제의 혼합을 위해 혼합조로 이송되고, 안정제를 혼합한 후 펠렛으로 만든다.

Naphtachimie 에서도 독자적인 기상공정을 개발하였다. 이 공정에서는 Mg, Ti 및 AlEt_3 공촉매를 기초로 하는 고효율성

Ziegler-Natta 촉매를 이용한다 (25-27). 촉매는 수소흐름을 이용하여 반응기에 투입되는데 이는 저장에 대단히 유리하다.

Amoco 공정에서는 여러개로 나뉘어 있는 수평 교반조 반응기를 이용한다 그림3 - 1 (28-32). 각각의 실린더형 부분에서 폴리머 입자는 저속으로 회전 되는 내부교반 날개에 의해 교반된다. 각각의 반응기부분에는 바닥에 입구쪽으로 기체 (에틸렌, 수소 및 공중합물)를 도입함으로써 유동화를 유지한다. 마찬가지로 촉매도 반응기의 꼭대기에 있는 입구로 분사된다. Amoco공정의 특징은 부탄이나 이소펜탄과 같은 저분자량 액체탄화수소를 반응기 꼭대기로부터 반응기에 분사시켜 증기화에 의해 열을 제거한다는 것이다. 이 공정에서는 일회 순환당의 전화율이 높은 편이지만 탄화수소 회수및 순환이 상당히 복잡하다. 반응기는 70 - 80 도 및 304 psig 에서 작동된다. 수소의 농도는 반응기의 각 부분마다 달리하여 5 - 55% 정도로 변화 시킨다. 프로필렌 혹은 1-부텐과 같은 공중합물은 분자량과 고분자 밀도를 조절한다.

제품은 고분자 입자층이 증가함에 따라 반응기의 각부분으로 옮겨지고 최종적으로 반응기의 말단에서 회수된다. 증기는 재순환 가스유동(에틸렌, 수소 및 공중합물) 및 재순환 용매유동으로 분리된다

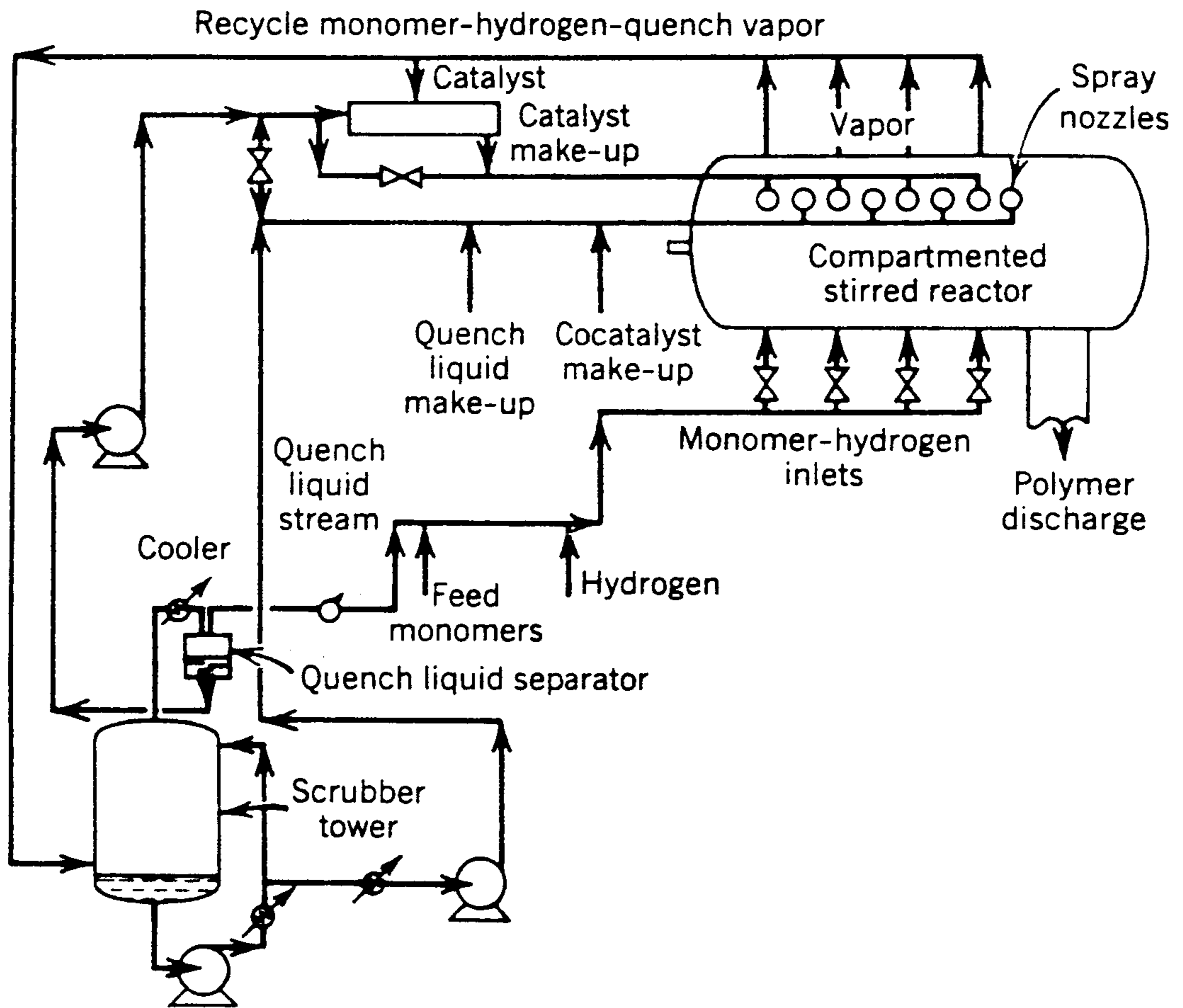


그림 3 - 1. AMOCO 기상 공정

제3절 실험방법

1. 반응물

사용되는 에틸렌은 (주)유공이 제공한것을 Fisher 사의 RIDOX oxygen scavenger column 과 Molecular sieve column을 통과하여 사용 하였고, 질소, 수소, 1-부텐, 프로필렌 가스등도 같은 방법으로 정제한후 사용 하였다. 용매로 쓰이는 N-hexane은 국내의 덕산농약(주)로부터 구입하여 sodium metal을 넣어 증류시킨 다음 사용 하였다. 촉매제조할때 쓰이는 THF(Tetrahydrofuran)는 Lithium aluminum hydride하에서 여러시간 동안 질소하에서 환류시킨후 사용하였다. Anhydrous $MgCl_2$ 는 $150^\circ C$, 진공하에서 건조시킨후 사용하였다. $TiCl_4$, $AlEt_3$, $SiCl_4$ 등의 촉매성분은 Aldrich에서 구입하여 정제과정없이 사용하였다.

2. 촉매합성

제1차 및 2차년도의 보고서에서는 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 착물을 실리카에 담지시킨 촉매와 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매에 침전제를 사용하여 침전시켜 제조한 촉매에 대하여 종합성능을 상세히 조사하였다.

본 보고서에는 $Mg(OEt)_2$ 를 출발 물질로 하여 $TiCl_4/THF/MgCl_2$

촉매계와 같이 침전법으로 제조한 개발된 촉매를 사용하여 기상 중합성능을 상세히 다루었다. 또한 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매에 의한 에틸렌 중합에서 얻어진 HDPE의 분자량 거동을 수소를 분자량 조절제로 사용하여 상세히 조사하였다.

$Mg(OEt)_2$ 8g을 350 ml THF에 가하여 50°C에서 교반시켜 녹인다. 여기에 8.0 ml 의 $SiCl_4$ 를 가하여 50°C 에서 2시간동안 반응시킨다. 균질용액에 $TiCl_4$ 4.42g을 가하여 50°C 에서 1시간동안 반응시키면 황색의 균질용액이 얻어진다. 상온으로 냉각시킨 후 과량 (약 1500 cc)의 침전제 (n-hexane)로 완전히 침전 시켜 황색의 미립자 촉매를 얻었다. 이 촉매를 n-hexane으로 (100 ml) 상온에서 3회 세척하여 유리된 미반응물을 제거한다. 여기에 다시 0.007 mole의 $AlEt_2Cl$ 로 촉매를 부분 활성화 시켜 갈색의 미립자 촉매를 얻는다. 이 촉매는 300 ml의 n-hexane으로 세척한 후 n-hexane에 슬러리 상으로 보관하였다. $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 촉매는 제2차년도 보고서에서와 같은 방법으로 제조하였다.

3. HDPE 중합

(가) 중합장치

그림 3 - 2 에 나타낸 상압 반응장치를 이용하였다. 반응기는 250 ml flask를 사용하였고, 반응기에 반응 기체를 일정한 압력으로 공급하기 위해서 Mixing chamber에 저장한 다음 압력을 조절하여

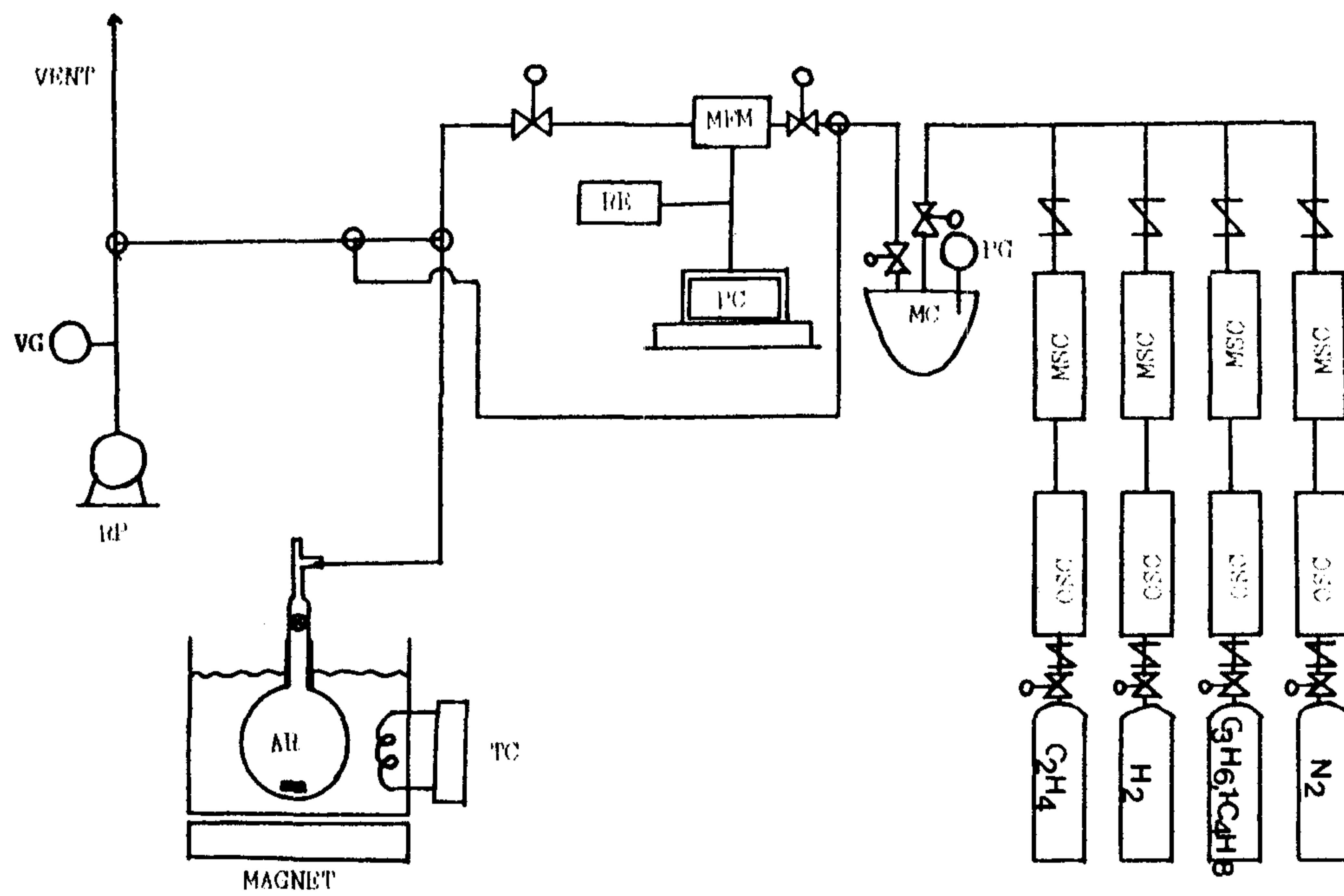






그림 3-2. 기상 중합 반응 장치

AR	Atmospheric Pressure Reactor
MC	Mixing Chamber
MFM	Mass Flow Meter
MSC	Molecular Sieve Column
OSC	Oxygen Scavenger Column
PC	Personal Computer
PG	Pressure Gage
RE	Recorder
RP	Rotary Pump
TC	Temperature Controller
VG	Vacuum Pressure Gage
	Two Way Valve
	Check Valve
	Stopcock
	Three way Valve

일정한 압력으로 반응기에 주입한다 소모된 단량체의 양은 Mass Flow Meter에 연결된 computer에 입력된다. 중합에 사용되는 모든 기체는 oxygen scavenger column과 molecular sieve column을 통과시켜 잔존하는 미량의 수분과 산소를 제거한후 사용하였다.

(나) 중합방법

용기내에 용매와 함께 슬러리상으로 보관한 촉매를 반응기에 일정량 취하여 넣고, $AlEt_3$ 로 활성화 시킨다음에 진공펌프로 반응기내의 용매(n-hexane)를 제거한후, 질소 기체를 다시 반응기에 치환시킨후 반응기를 중합장치에 장착시켜 원하는 반응온도에 도달할때까지 기다린다. 반응전에 반응기내 질소 기체를 진공펌프로 제거한후, 에틸렌을 주입시키고 동시에 Magnetic Stirrer를 돌리면서 중합반응을 시작한다.

중합반응은 1시간을 기준으로하여 온도를 25 - 70 °C 로 변화시켜 온도의 영향을 조사하였으며, Al/Ti 몰비를 달리하여 $AlEt_3$ 농축매의 영향을 조사하였으며, 분자량 조절제인 수소의 양을 변화시킴으로서 수소가 중합반응속도 및 PE물성에 미치는 영향을 조사 하였다. 에탄올을 이용하여 중합된 고분자내에 잔존하는 촉매의 활성점을 없앤후 다시 과량의 에탄올로 세척하여 진공하에서 건조시켰다.

제 4 절 $Mg(OEt)_2/THF/TiCl_4$ 촉매의 실험결과 및 검토

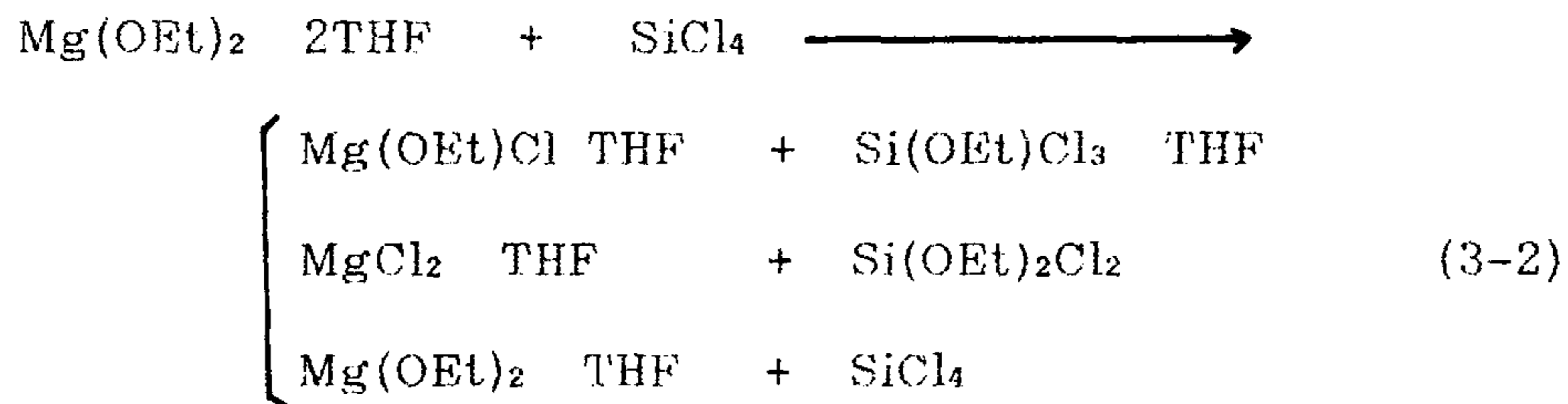
1. 촉매의 화학적 구조

$Mg(OEt)_2$ 를 THF에 녹이면 아래와같은 용액착물이 형성된다.

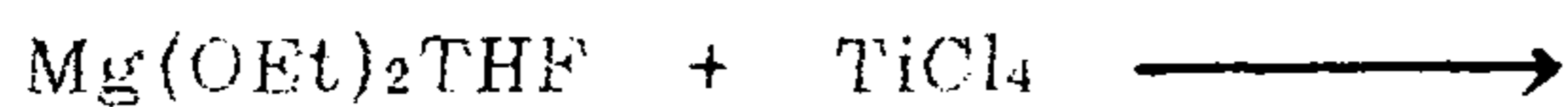
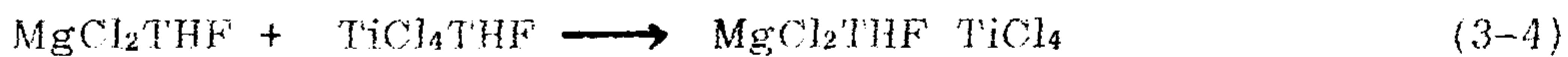
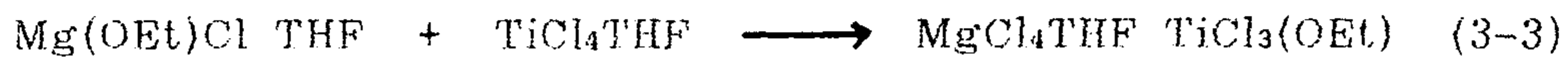
(화학양론은 무시)

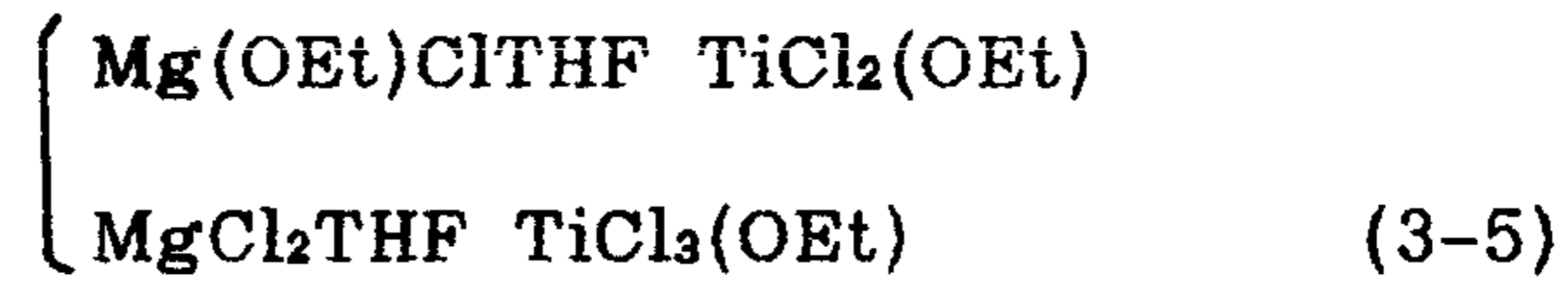


여기에 강력한 할로겐화제인 $SiCl_4$ 를 가하면 Mg의 -OEt기와 Si의 Cl기 사이에 치환 반응이 일어나 다음과 같은 반응물들이 예상된다.



이와같이 제조된 여러가지 Mg 화합물에 촉매의 주성분인 $TiCl_4$ 를 가하면 다음과 같은 성분이 형성된다.





그러나 Ti의 알콕시드 화합물은 대단히 휘발성이 강하기 때문에 촉매의 세척이나 건조과정에서 없어지게 되고 알콕시드기가 또한 THF와의 착물형성에 방해를 주기 때문에(31) 식 3-3과 3-5의 반응 착물은 촉매의 주성분이 될 수 없다. 따라서 식 3-4의 반응 착물이 본 촉매계의 주된 성분으로 생각할 수 있다. 이 반응착물은 MgCl₂를 출발물질로 하는 TiCl₄/THF/MgCl₂ 촉매계와 화학적 구조가 비슷할 것으로 예상되나 촉매에 잔존하는 알콕시드기가 촉매의 화학적, 물리적인 물성에 영향을 줄것으로 예상된다.

2. 촉매의 특성 조사

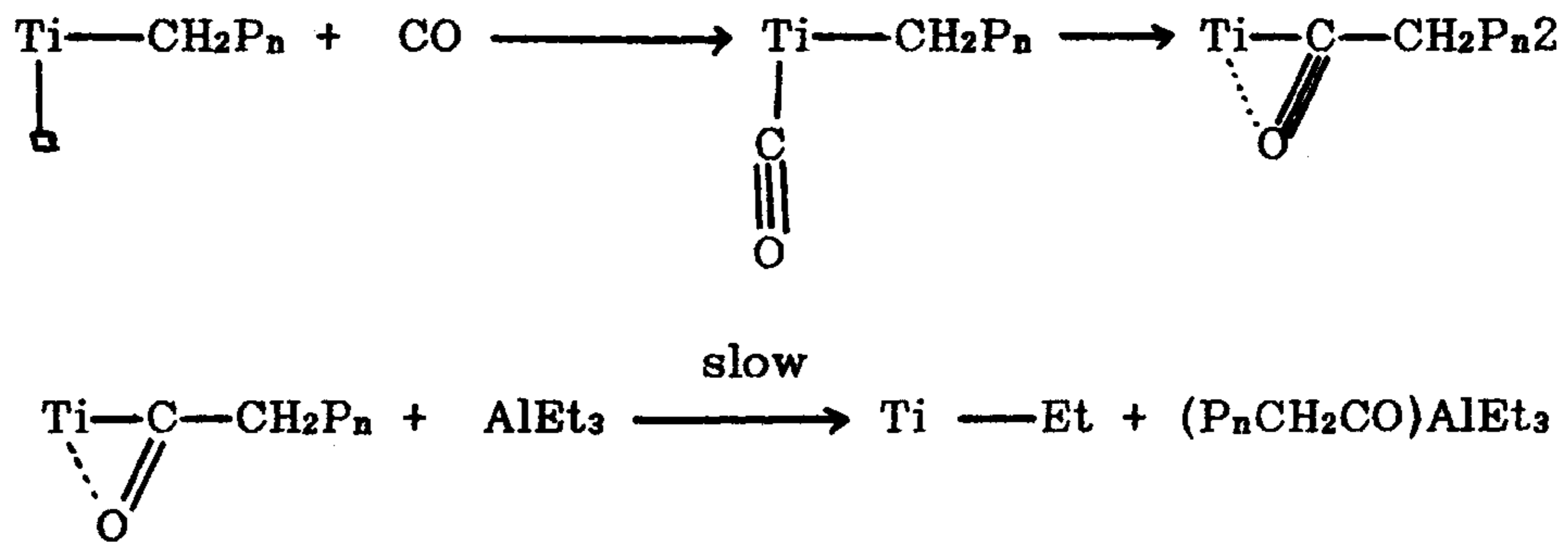
(가) Ti 함량 조사

제조된 촉매성분중 Ti의 함량은 H₂O₂(5 vol%) 10 CC와 H₂SO₄(10 wt%) 10 cc에 일정량의 촉매를 가하여 녹이고 증류수를 첨가하여 100 cc 로을 만든다음 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 사용된 촉매내의 Ti의 함량은 5X10⁻⁴ g-Ti/cc-solution 이다.

(나) 활성점의 수

Ziegler-Natta 중합에서 활성점의 농도의 측정은 촉매를 설계하고 중합에 관한 모델링을 하는데 대단히 유용하다. 그동안 활성점의 측정을 위해 사용한 방법으로는 CO, H₂, NO, CO₂ 등을 이용한 흡착방법, IR, UV, ESR 등의 기기를 이용하는 방법, 산-염기 적정등이 있다 (9,10,11,12,13).

본실험에서는 일산화탄소를 촉매의 활성점에 흡착시켜 활성점의 농도를 측정하였다. 즉 그림 3 - 3 에 나타낸 것 과같이 중합반응도중에 CO을 첨가하면 중합속도가 급속히 감소하다가 일정 시간이 지나면 원상 회복되는 속도 변화를 보여주고있다. Caunt(14)는 CO에 의한 중합속도의 감소효과와 연속적으로 중합속도가 회복되는 현상을 다음과 같이 나타내고 있다.



본 실험에서 CO/Ti 몰비를 0.195 에서 0.489 까지 변화 시키면서 중합속도의 감소효과를 조사하였다. 그림 3 - 4 에서는 CO를 첨가하였을때 감소되는 중합속도와 CO와 Ti 몰비에 대한 관계를 외삽법으로 구하여 나타내주고 있다. 이때 CO 한 분자는 활성점 하나와 반응한다고 가정 했으며, 중합이 완전히 정지되었을때 CO의

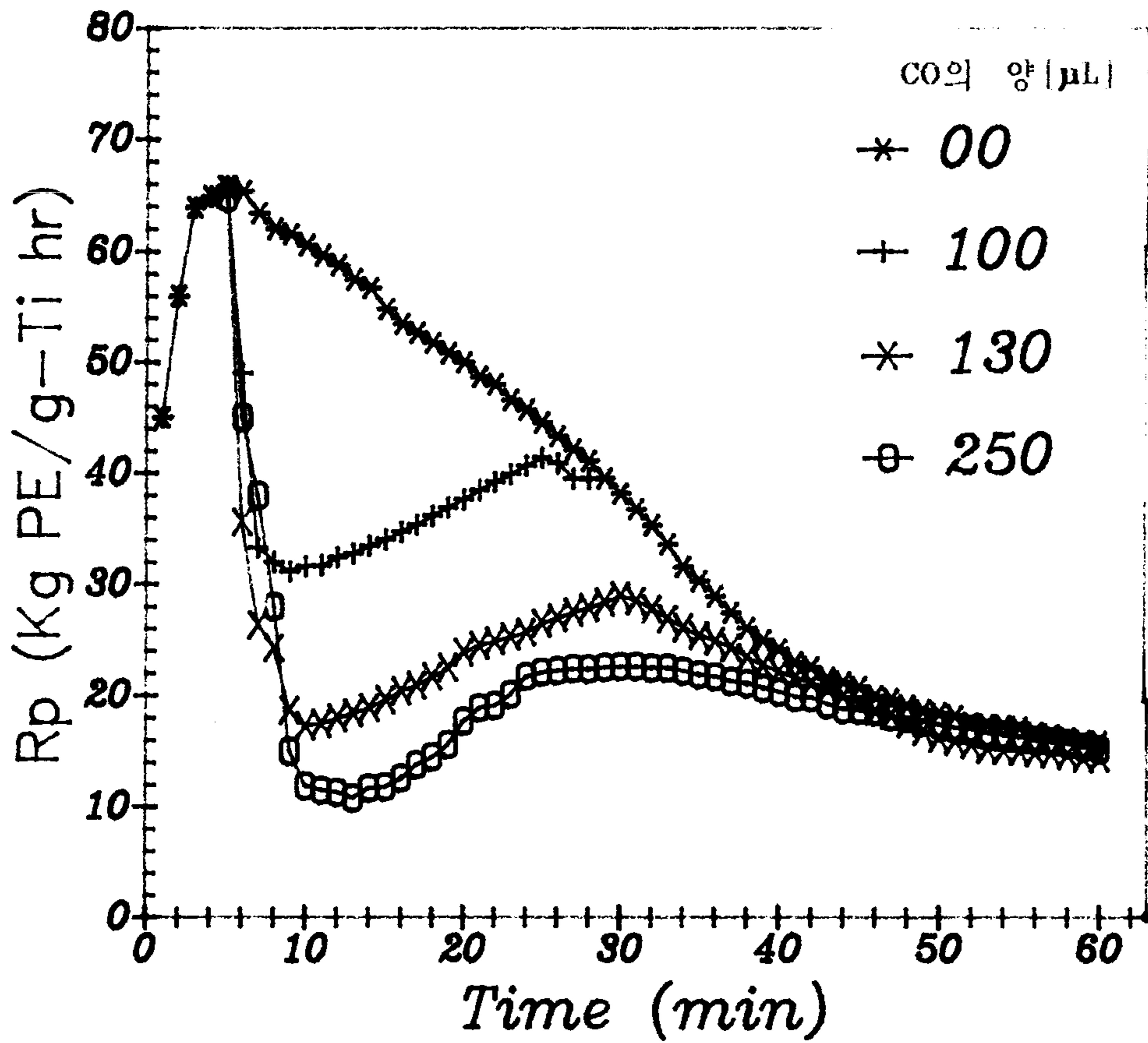


그림 3 - 3. CO 첨가에 따른 중합속도 변화

중합조건 : 에틸렌압력 : 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

[Ti] = 2.088×10^{-4} mole

[AlEt] = 0.5346 mmol/l

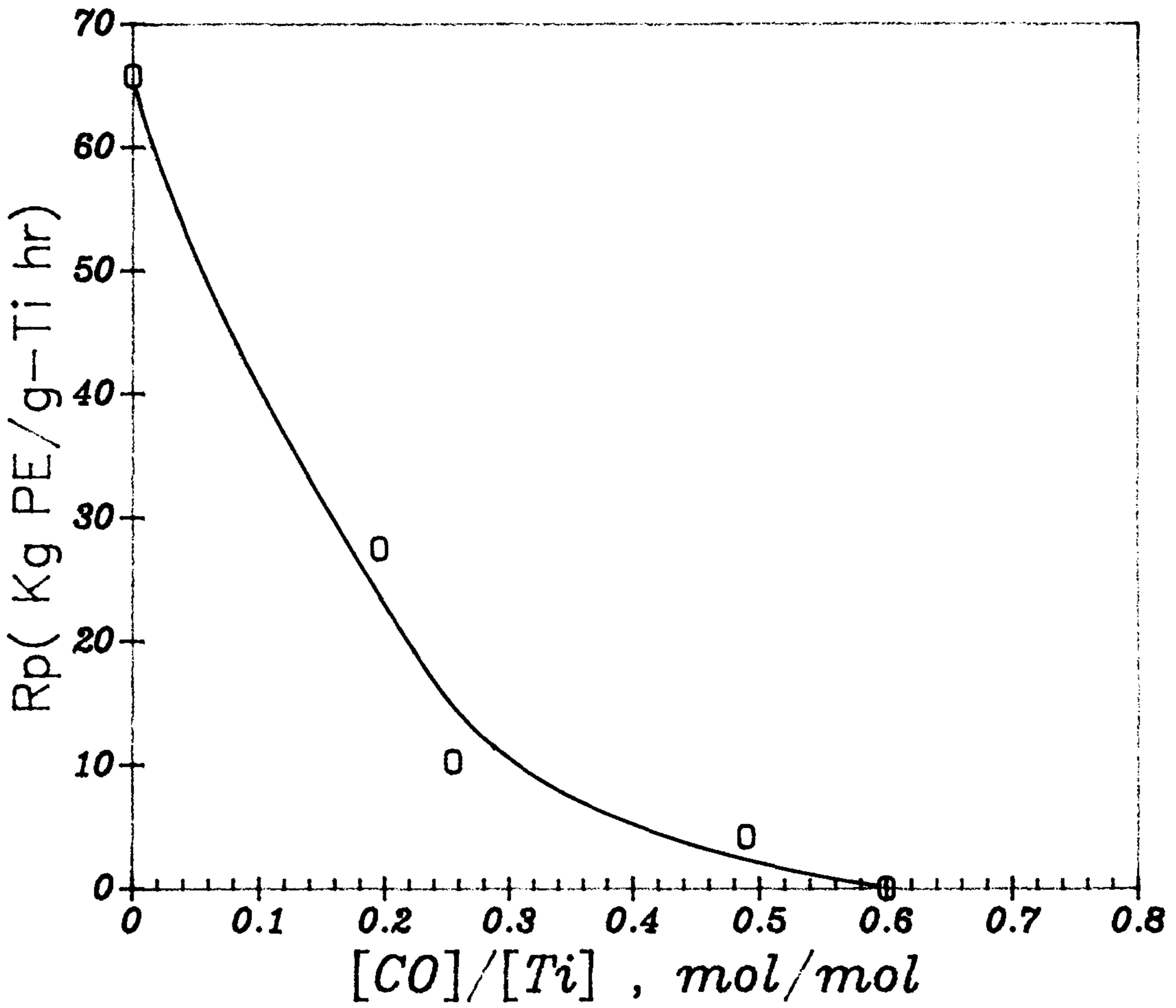


그림 3 - 4. CO/Ti 몰비에 따른 평균 중합속도의 변화

중합조건 : 에틸렌압력=0.4 Psig ; 온도 = 50°C

[Ti]= 2.088×10^{-5} mole ; [AlEt₃]=0.5346 mmol/l

표 3-1. 에틸렌 중합에서 성장속도상수와 활성점 농도와의 관계

촉매계	온도 (°C)	활성점 농도 (mol/mol Ti)	$K_p \times 10^{-4}$ (l/mol.sec)
δ -TiCl ₃ 0.3 AlCl ₃	80	0.20	1.40
TiCl ₄ /MgCl ₂	80	0.36	1.20
TiCl ₃ MgClBr	60	0.600	0.12
제2차년도 보고서	80	0.019	1.80
This work	50	0.6	0.01

최소량으로부터 활성점의 수를 결정했다. 실험 결과 활성점의 농도는 $0.6 \text{ mol Ti}^*/\text{mol Ti}$ 이었다. 이는 촉매중에 들어 있는 Ti성분의 60%가 활성점의 형성에 참여하는 것을 나타내며 표 3 - 1 에서 비교한 바와 같이 상당히 높다.

K_p 는 $R_p = K_p C^*[M]$ 의 관계식으로부터 구할 수 있다.

3.HDPE 중합반응연구

(가) 중합 온도의 영향

중합반응의 온도에 의한 반응속도 변화를 그림 3 - 5 에 나타냈다. 다른 조건은 일정하게 하였을 때 온도가 증가함에 따라 60 도 까지 중합속도가 증가하다가 그이상의 온도에서는 급격히 감소한다. 이와같은 거동은 촉매자체의 결정구조 변화에 의한 활성점의 안정도 등이 변화하기 때문인 것으로 생각된다. 촉매의 활성점 형성반응에서 초기 생성 속도상수(K_i)는 온도가 증가할수록 커진다. 실험결과에서도 온도 증가에 따라 최대 중합속도에 빨리 도달하게 됨을 알 수 있다. 그러나 중합반응 감소 현상도 높은 온도에서 빨리 일어남을 알 수 있다. 이는 60도 이상의 온도에서 촉매활성의 안정도가 급격히 낮아지는 것을 나타낸다. 그림 3 - 6 에서 보면 고분자 수율과 온도와의 관계에서 보듯이 낮은 온도에서보다 높은 온도로 갈수록 증가함을 알 수 있고 60도 이상에서는 급격한 감소를 보여주고 있다. 고온에서의 중합속도 감소현상은 활성점의

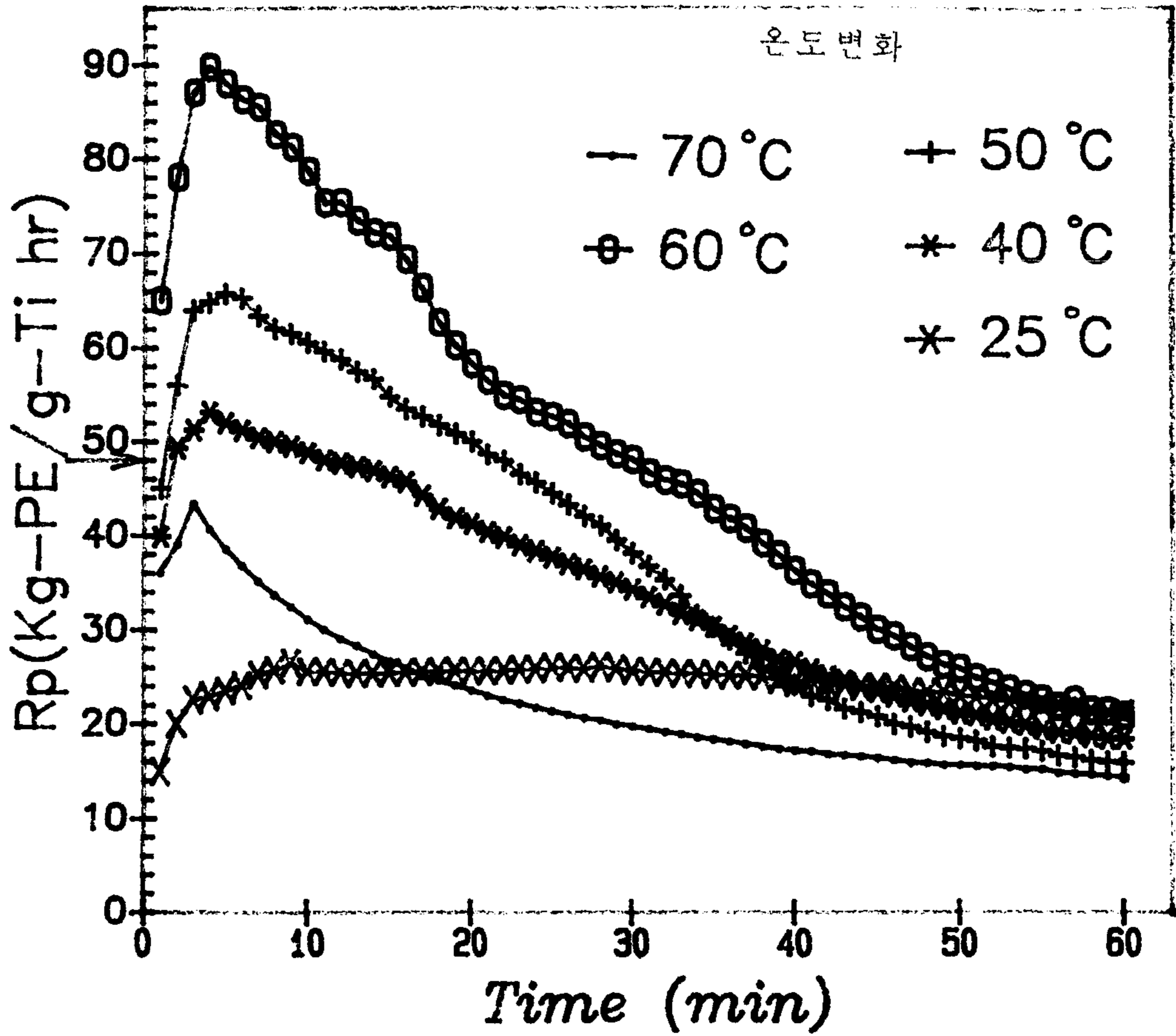


그림 3 - 5. 온도 변화에 따른 중합속도의 변화

중합조건 : 에틸렌압력=0.4 Psig ; [Ti]= 2.088×10^{-5} mole

[AlEt₃]=0.5346 mmole/l

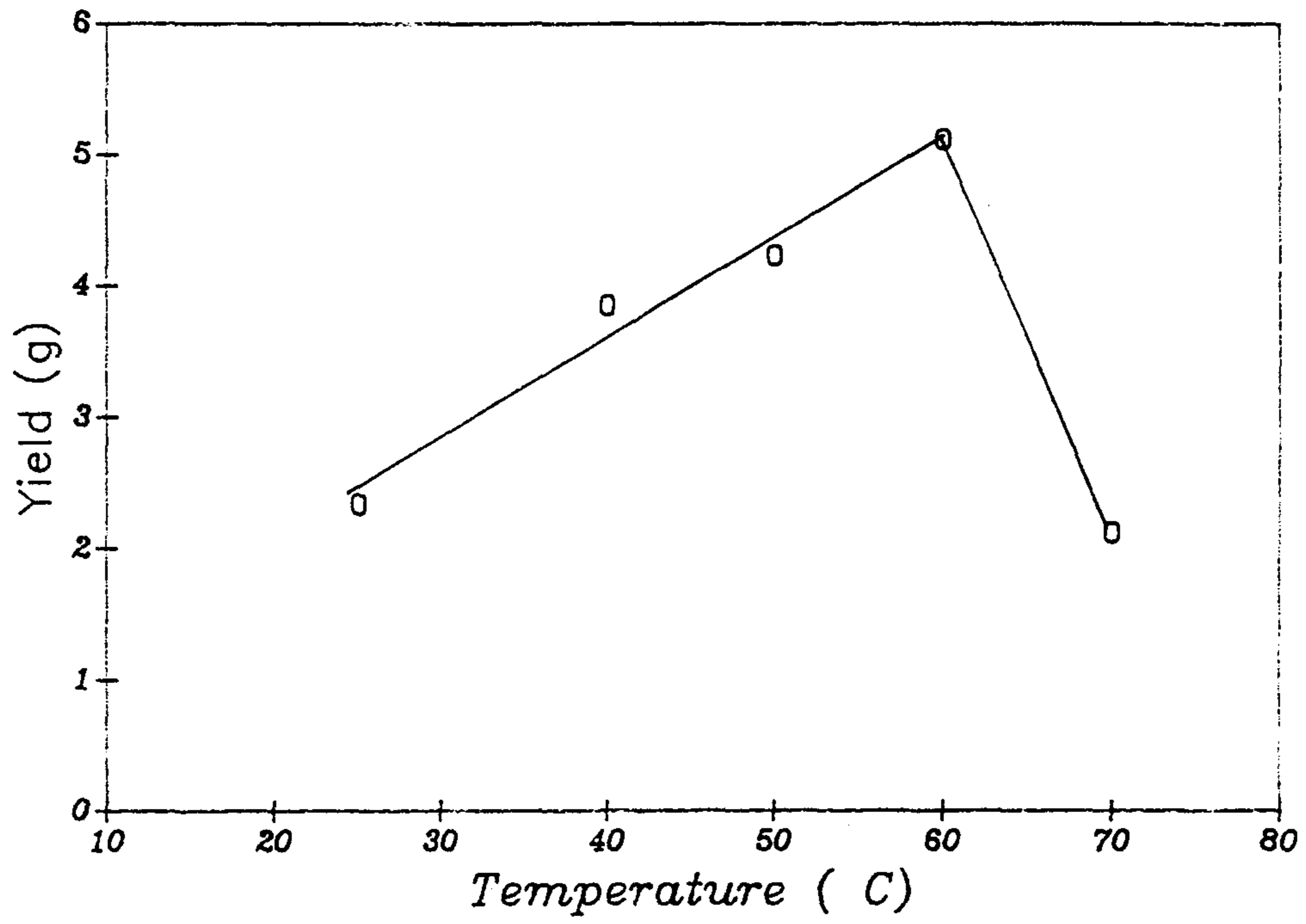


그림 3 - 6. 온도 변화에 따른 수율의 변화

반응조건 : $[Ti] = 2.088 \times 10^{-5}$ mole ; 에틸렌압력 = 0.4 Psig
 $[AlEt_3] = 0.5346$ mmol/l

변화로 위에서 설명하였지만 촉매자체가 유기금속물이기 때문에 유기관능기가 분해되어 촉매 구조변화를 야기시키는 것으로도 생각된다.

일반적으로 중합속도감소의 이유는 다음 몇가지 작용으로 설명할수 있는데 첫째 활성점수의 감소, 둘째 구조변화에 따른 각 활성점의 활성 감소, 셋째 활성점 주변의 단량체 부족으로 각 활성점의 활성감소 즉 단량체의 확산 저항 증가등으로 알려져있다.

고활성 촉매에 의한 에틸렌의 중합반응의 속도는 김 일 등의 연구에서 보여 주었듯이 (16) 에틸렌의 농도에 1차로 증가한다. 따라서 총괄반응속도 R_p 는 다음과같이 쓸수있다.

$$R_p = K_p[M]^b$$

$$K_p = K_0 \text{EXP}(-E_{ov}/RT)$$

$$\text{Ln}\{R_p/[m]^b\} = -E_{ov}/RT + \text{constant}$$

여기서, $[M]^b$ 는 단량체농도

E_{ov} 는 총괄 활성화에너지

K_p 는 성장속도상수

각각 다른온도에서의 평균중합속도로 부터 총괄활성화에너지를 구할수있다. 그림 3 - 7 에서 기울기로 부터 구하면 양의 기울기부분 에서는 $E_{ov}=4.906 \text{ Kcal/mole}$ 이고, 음의 기울기

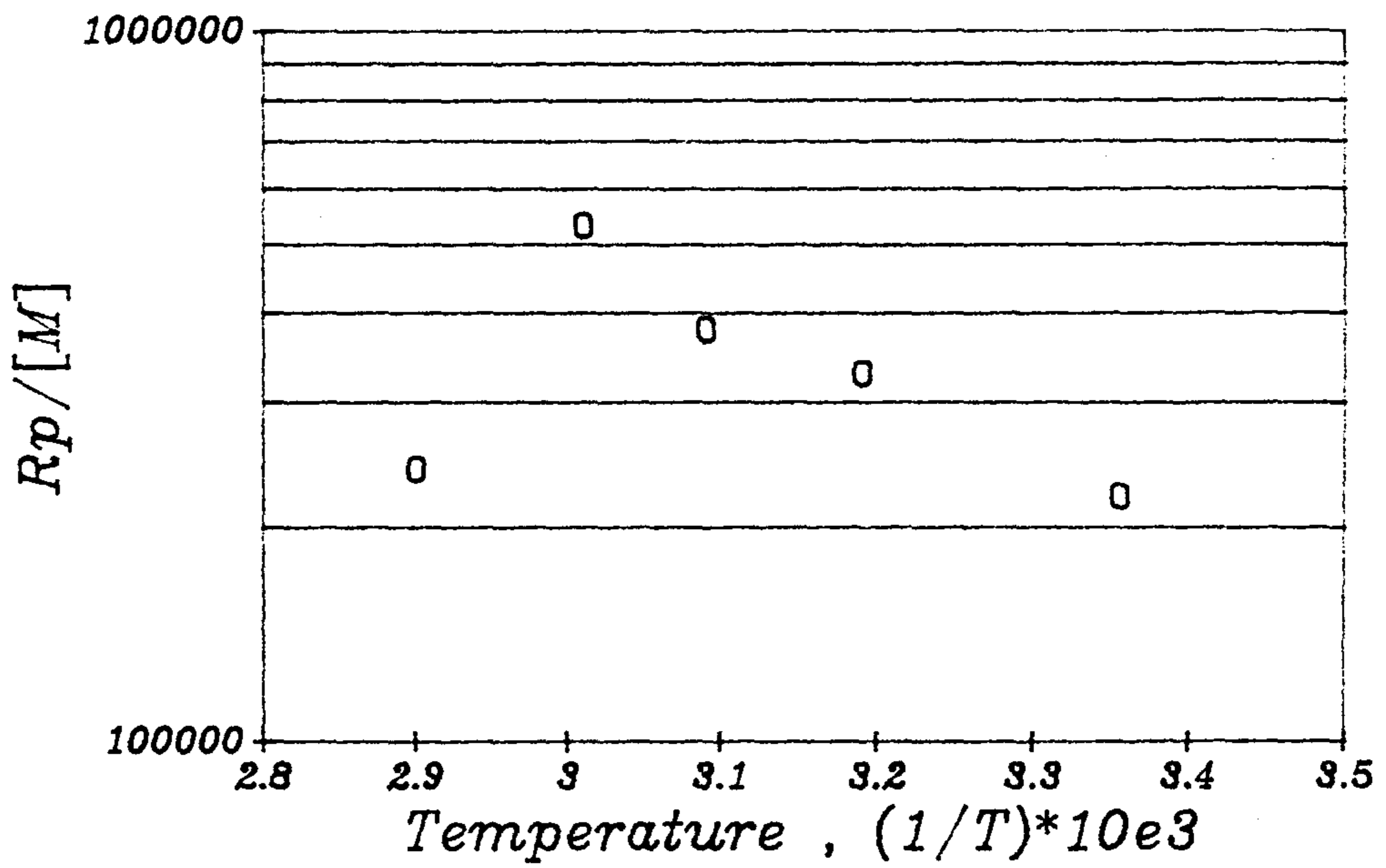


그림 3 - 7. 평균중합속도의 Arrhenius plot

반응조건 : $[Ti] = 2.088 \times 10^{-5}$ mole ; 에틸렌압력 = 0.4 Psig
 $[AlEt_3] = 0.5346$ mmol/l

표 3.2 기상중합과 슬러리중합에서의 활성화에너지 비교

	촉매계	+Eov(Kcal/mole)	중합방법
This work (에틸렌)	Mg(OEt) ₂ /THF/ SiCl ₄ / TiCl ₄ /AlEt ₃	4.906	GAS PHASE
Doi et al. (17) (프로필렌)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /TEA/EB	5.3	
Choi et al (18) (프로필렌)	TiCl ₄ *0.33AlCl ₃ -DEAC	4 - 10	
Keii (15) (프로필렌)	TiCl ₄ /TEA	10	SLURRY
제2차년 보고서	MgCl ₂ / TiCl ₄ /TEA	5.73	

부분에서는 $E_{ov} = - 7.9 \text{ Kcal/mole}$ 을 얻었다. 일반적으로 기상중합반응은 슬러리 중합반응에서보다 단량체와 용매사이의 상호작용이 없기때문에 활성화에너지가 비교적 낮다.

가상중합과 슬러리 중합반응인경우의 활성화 에너지 비교하여 보면 표 3-2 와 같다.

표 3-2 에서 보인것과 같이 슬러리 중합 반응이 기상 중합 반응보다 에틸렌이나 프로필렌에서 비교적 높은 활성화 에너지를 나타내어주고 있다.

(나) 공촉매 농도의 영향

Al/Ti의 몰비가 중합속도에 미치는 효과를 그림(3 - 8)에 나타냈다. 몰비가 증가할수록 중합반응속도가 증가하다가 Al/Ti 몰비가 85.36 이상일경우 중합반응속도가 감소함을 보여주며, AlEt₃가 과량으로 첨가되었을 때에는 중합속도가 감소하지만 형성된 활성점은 상당히 안정하여 중합속도가 decay하지 않음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 TiCl₄/Mg(OEt)₂/AlEt₃ 및 TiCl₄/THF/MgCl₂/AlEt₃ 촉매의 에틸렌중합에서 나타난 현상과 일치한다(19,20). 공촉매량의 증가에따른 활성의 감소는 촉매활성점의 작용이 공촉매에의해 방해받기때문으로 설명할수있다. 즉, 유기알루미늄 성분의 리간드가 활성점의 free coordination에붙을수 있으며 이것은 가역반응이므로 활성을 완전히 죽이지 않는다고 설명할수있다(11). 또한 Al/Ti의 몰비가 낮은경우 중합속도가 낮은것은 촉매의 알루미늄에의한

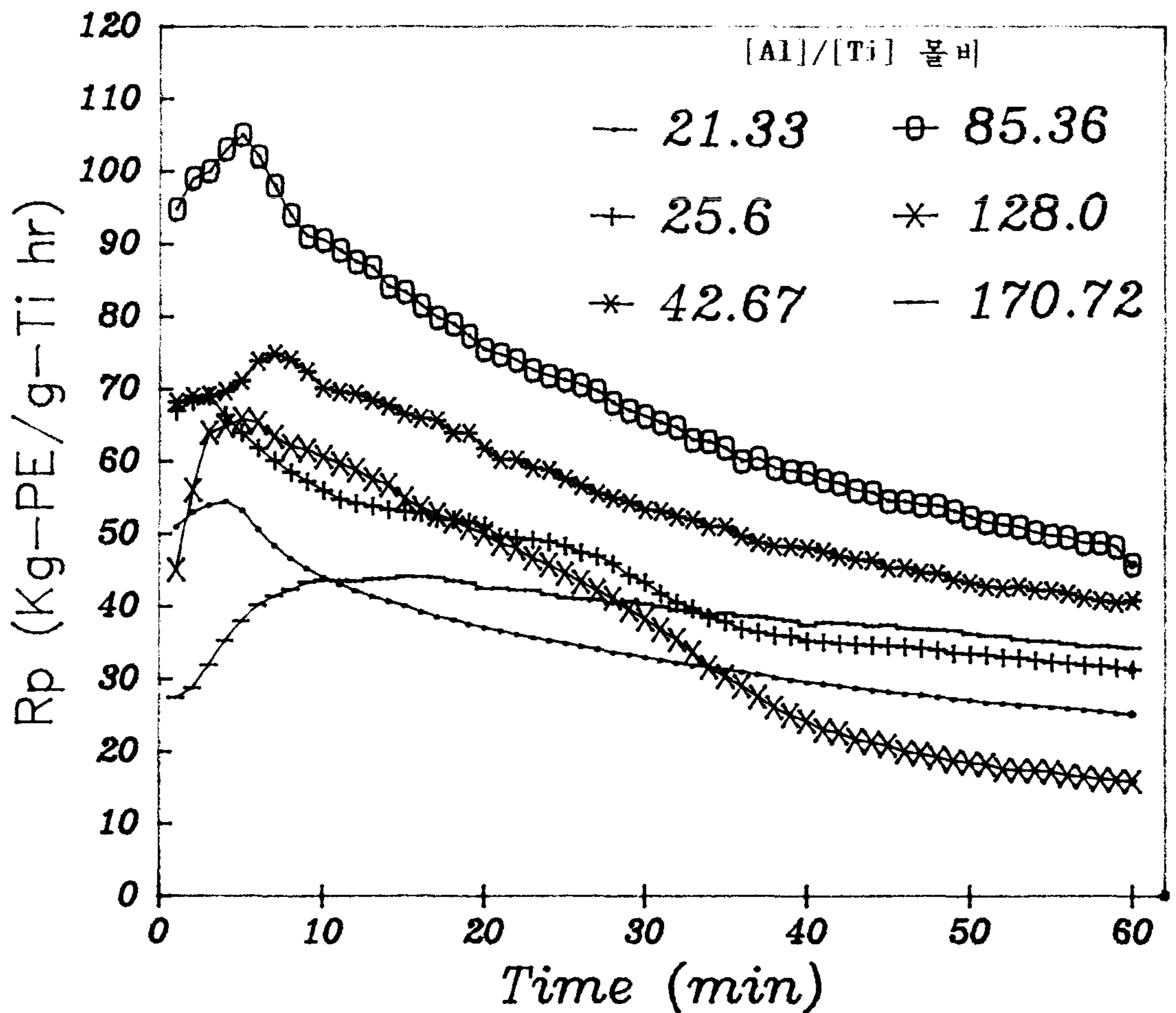


그림 3 - 8. [Al]/[Ti] 몰비 변화에 따른 중합속도의 변화

반응조건 : 에틸렌압력 = 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

[Ti] = 2.088×10^{-5} mole

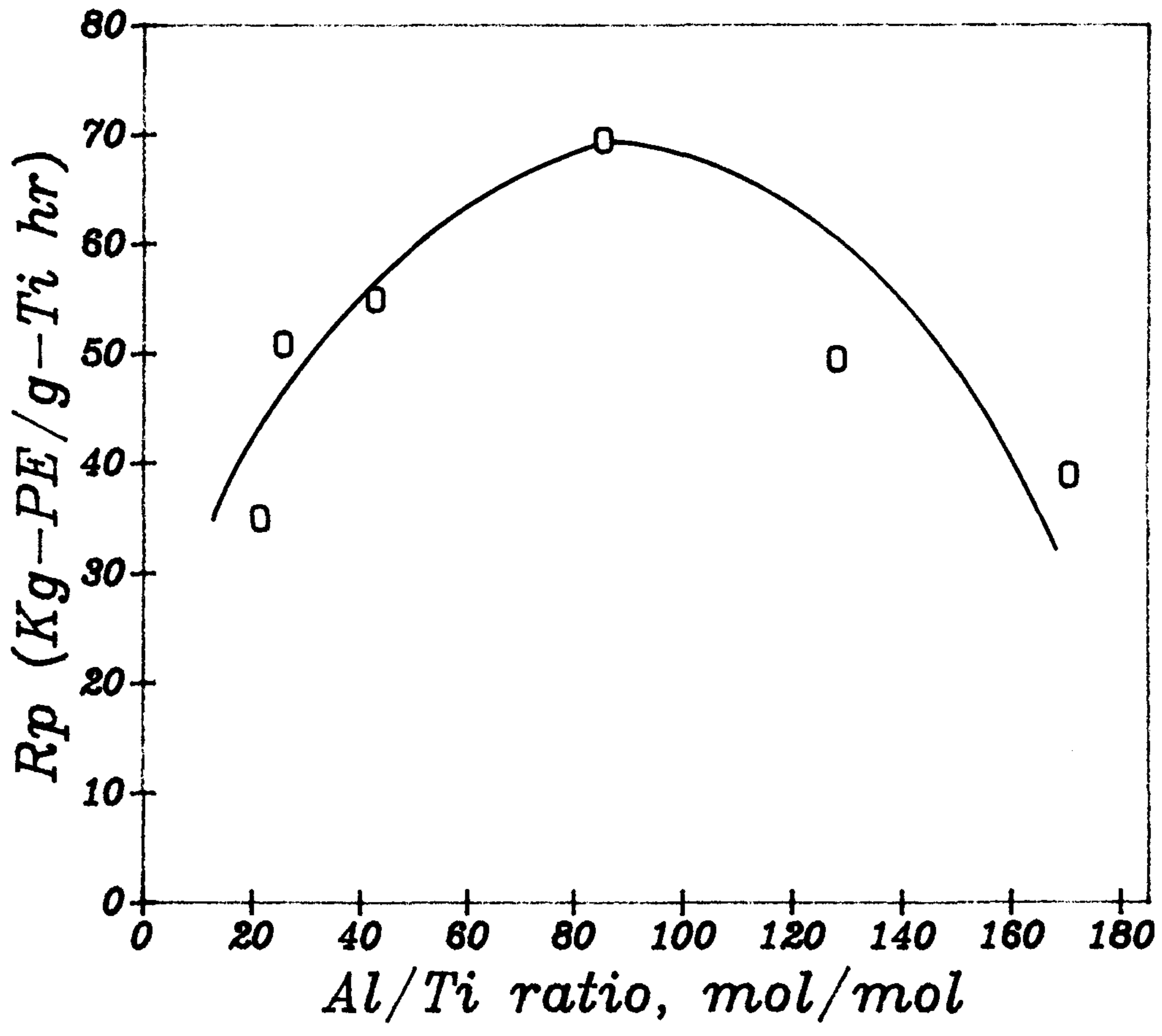


그림 3 - 9. [Al]/[Ti] 몰비와 평균중합속도사이의 관계

반응조건 : 에틸렌압력 = 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

활성화반응이 충분히 일어나지 않기때문으로 설명 될수있다. 그러므로 Titanium 촉매의 vacant site가 활성화 되기 위해서는 일정량의 공촉매가 필요하다고 생각된다. 그림 3-9에서는 Al/Ti몰비에 따른 평균중합속도를 나타낸 그림으로 Al/Ti 몰비가 90 정도까지는 증가 하다가 그 이후로는 감소하는 전형적인 volcano plot을 나타내고있다.

(다) 수소의 영향

주입된 수소량의 변화에따른 중합반응속도를 그림 3-10에표시하고있다. 250 ml 반응기속에 반응전에 수소를 10 cc 혹은 20cc를 첨가하였을 경우에는 중합속도가 증가 하였으나 그 이상의 수소를 첨가 하였을 경우에는 중합반응 속도가 다시 감소하고 있음을 보여주고있다. chain transfer agent인 수소분자의 사용은 Vandenberg, Ettore & Luciano, Natta(21) 등에의해서 처음으로 설명된 이후로, Ziegler-Natta촉매를 사용한 올레핀 중합에서 저분자량 고분자 합성에 넓게 사용되어 왔다.



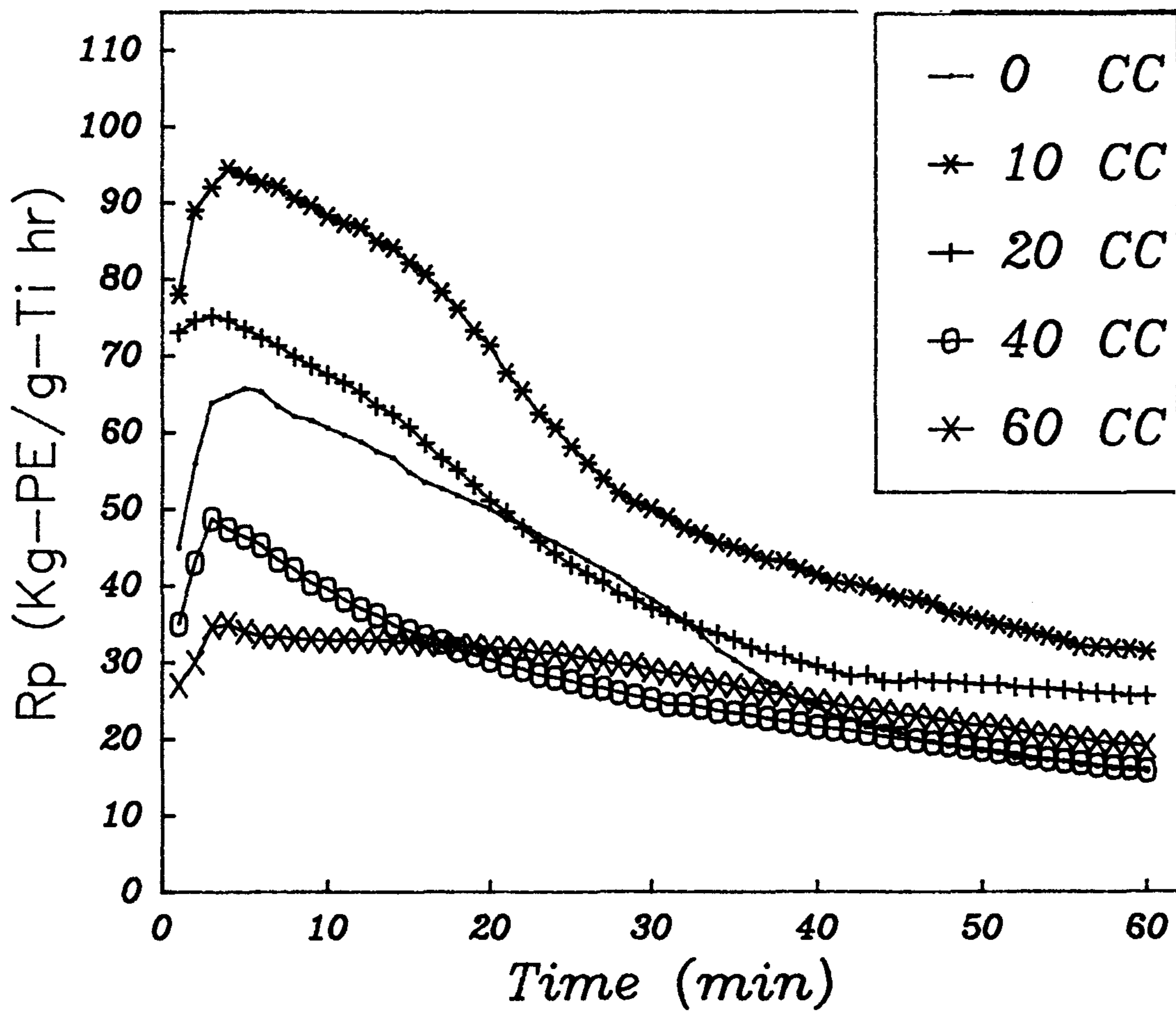


그림 3 - 10. 수소 첨가에 따른 중합속도의 변화

중합조건 : 에틸렌압력 = 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

$[Ti] = 2.088 \times 10^{-5}$ mole ; $[AlEt_3] = 0.5346$ mmol/l

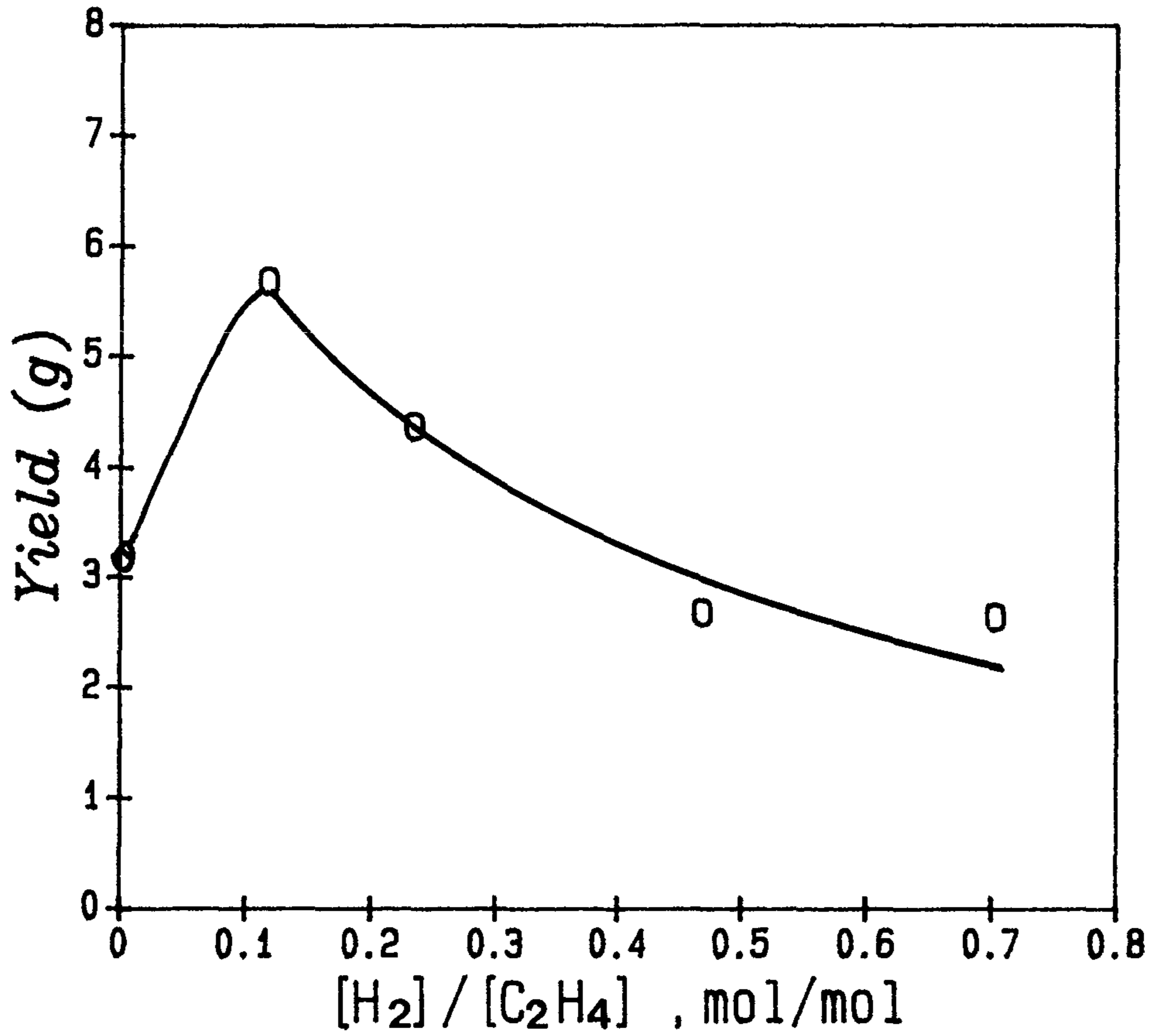


그림 3 - 11. 수소와 에틸렌의 몰비와 수율과의 관계

반응조건 : 에틸렌압력 = 0.4 Psig ; 온도 = 50°C

[Ti] = 2.088×10^{-5} mole

[AlEt₃] = 0.5346 mmole/l

Natta는 금속--탄소 결합점에 Hydrogenolysis를 포함한 chain termination이 일어난다고 설명 하였다(1식). 또한 M--H 결합에 올레핀 분자가 첨가되면 활성점이 재생된다고 제안했다(2식). 수소의 양이 어느정도 적을경우에 촉매의 활성점의 농도가 증가하거나, 성장 속도 상수가 증가하여 중합속도를 증가시킨다고 생각되어진다. 그러나 상대적으로 수소의 양이 많을경우에는 M--H 결합에 올레핀의 첨가반응이 느려져서 중합반응속도가 감소하는것으로 설명될 수 있다. 수소량에 따른 촉매의 수율의 변화를 그림 3 - 11 에 나타내었다.

(라) 고분자의 분자량 변화.

그림 3.12는 $AlEt_3$ 의 농도를 일정하게 유지하고 에틸렌 농도를 변화시키면서 중합한 고분자의 시간에 따른 분자량 변화를 나타낸다. 모노머의 농도가 일정할때 중합 시간에 따라 활성점에서 고분자가 성장하여 분자량이 증가한다. 앞에서 설명한 바와 같이 모노머의 농도가 증가하면 중합 속도도 증가하며 마찬가지로 분자량도 증가한다. 중합이 진행됨에따라 모노머인 에틸렌과 공촉매로 사용되는 $AlEt_3$ 등에 의한 정지반응이 활발하게 되어 20분 이상에서는 분자량의 증가가 둔화됨을 알수있다.

그림 3.13은 온도와 에틸렌 농도를 일정하게 유지하고, $AlEt_3$ 의 농도를 변화시키면서 중합한 고분자의 시간에 따른 분자량변화를 살펴보았다. $AlEt_3$ 의 농도가 증가할수록 분자량은 감소하고 있다.

이것은 AlEt_3 가 예비활성점을 활성화시키기도 하지만 중합 정지제로 작용하기 때문에 AlEt_3 의 농도가 증가할수록 중합체의 분자량은 감소한다. AlEt_3 의 농도가 일정할때 분자량은 초기에 급격히 증가하였다가 감소하며 10분이 지나면서 부터 다시 증가한다.

그림 3.14는 에틸렌의 농도와 AlEt_3 농도를 일정하게하고 온도를 변화시킬때 온도가 증가하면 분자량은 감소한다. 이것은 온도가 증가할수록 촉매의 활성점이 불안정하여 더 잘 소멸되며 중합 정지 속도 상수 (k_{tr})의 활성화 에너지 (E_{tr})의 변화가 성장 속도 상수 (k_p)의 활성화에너지 (E_p) 변화보다 더 크므로 상대적으로 중합정지반응이 성장반응보다 더 빨리 일어나서 분자량이 감소한다.

그림 3.15는 온도, 에틸렌 농도, AlEt_3 의 농도가 일정하고 수소 농도가 변할때 시간에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. 수소는 올레핀 중합에서 가장 널리 사용되는 중합정지제이다. 수소에 의한 중합정지 반응은 중합 시간에 따라서 금속-고분자 결합의 농도를 감소시키며 촉매의 활성점을 소멸시킨다. 그러므로 수소의 농도가 증가할수록 분자량은 감소한다. 수소의 농도가 일정할때 분자량은 반응초기에 급격히 증가하다가 감소하며 10분이 지나면서 다시 증가한다.

지금까지 살펴본 그림3.12에서 그림3.15까지 나타난 분자량 변화는 일반적으로 알려진 것과 같이 시간이 지남에 따라서 분자량이 증가하다가 20분 이후에는 증가 경향이 둔화되나 반응 초기에는 특이한 현상을 나타내고 있다. 반응초기에 분자량이 급격히 증가했다가 감소하는 특이한 현상을 Crabtree등은 다음과 같이

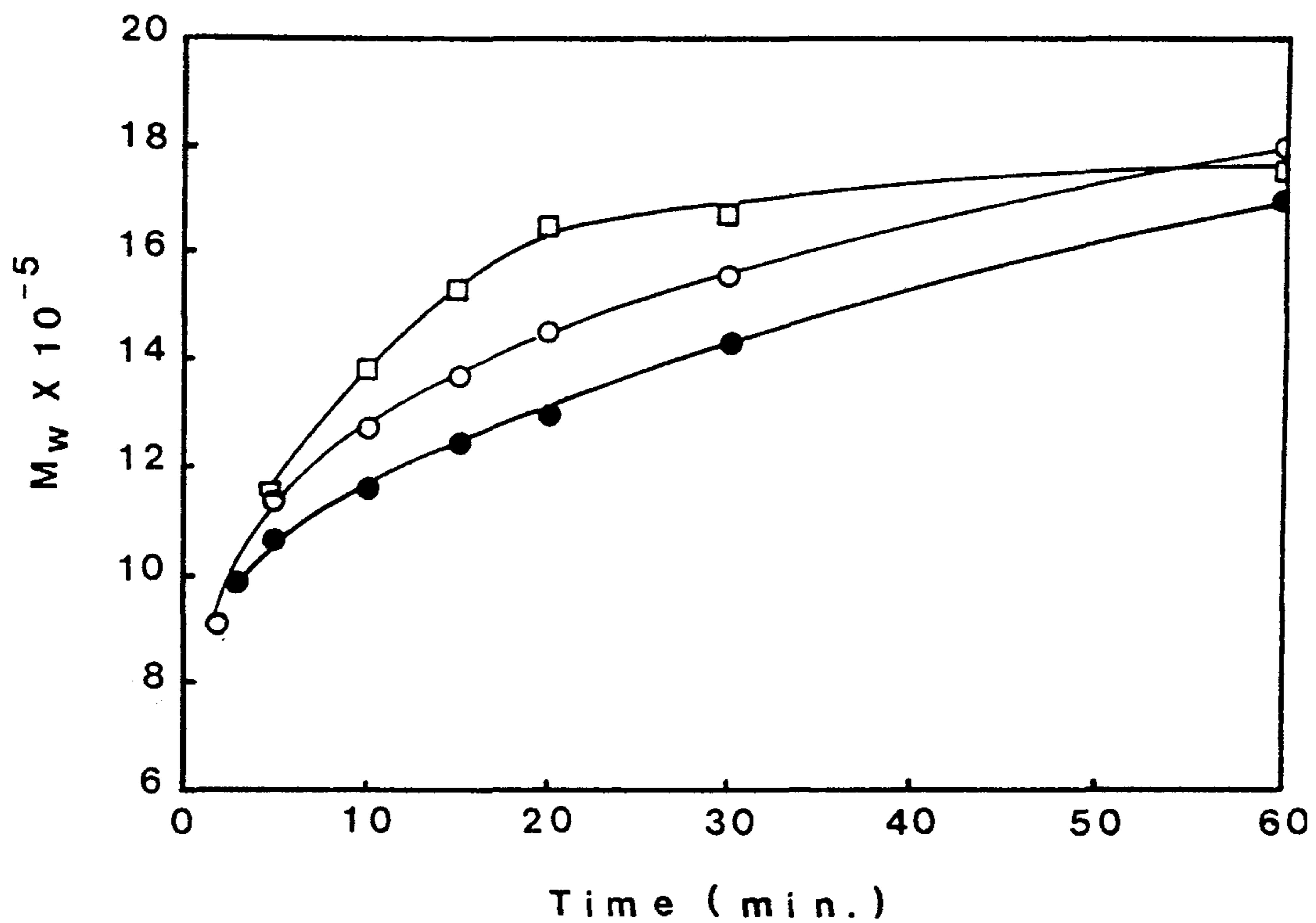


Fig. 3-12 Effect of monomer concentration on weight-average molecular weight with polymerization time.
 Polymerization conditions : T=70°C; [H₂]=0mmol/l;
 [AlEt₃]=1.9mmol/l; [M]=(●)71mmol/l, (○)107mmol/l,
 (□)142mmol/l

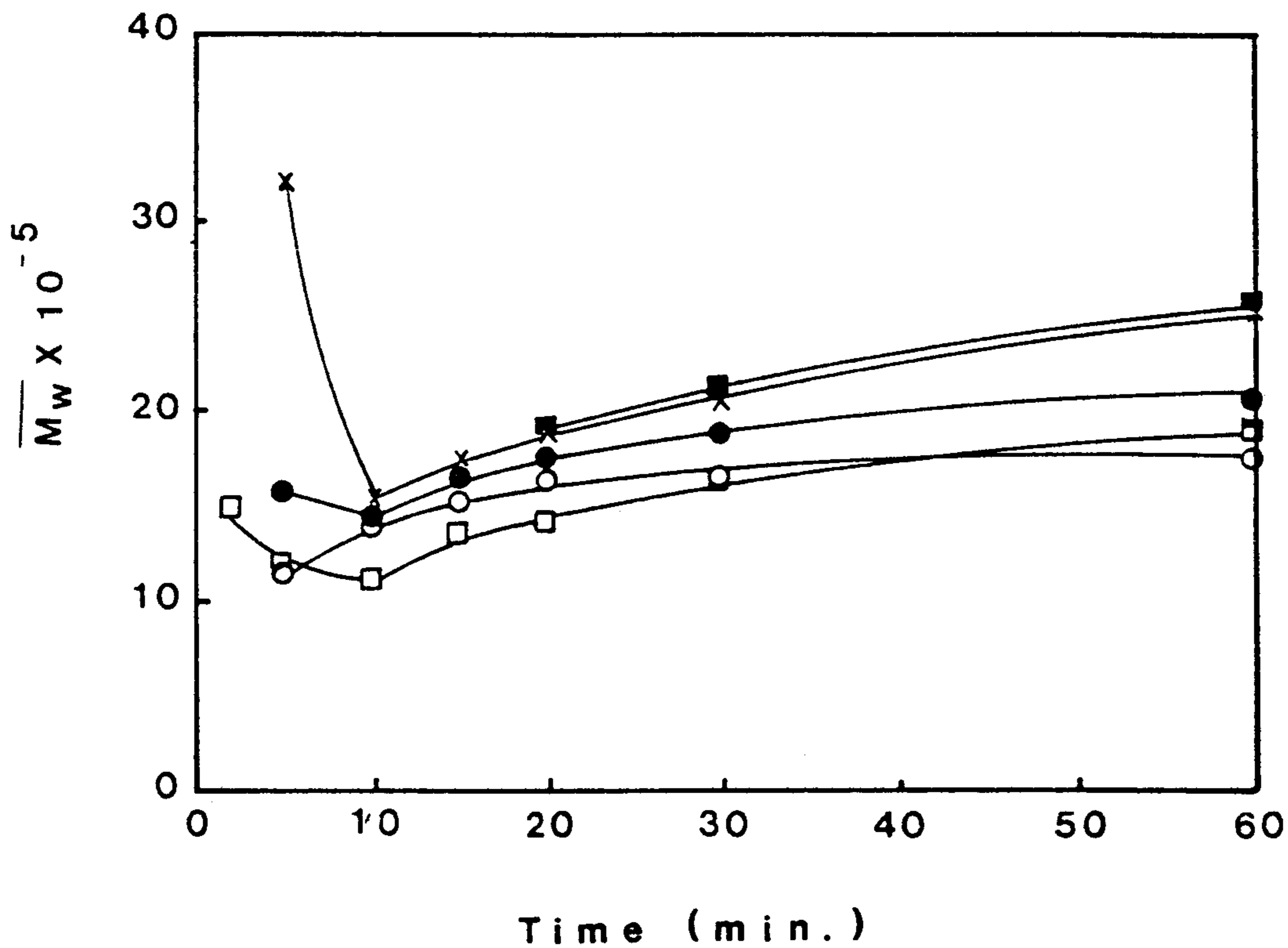


Fig. 3-13 Effect of AlEt₃ concentration on weight-average molecular weight with polymerization time. Polymerization conditions : T=70°C, [H₂]=0mmol/l; [M]=142mmol/l; [AlEt₃]=(x)0.4mmol/l, (■)0.9mmol/l, (●)1.4mmol/l, (○)1.9mmol/l, (□)4.4mmol/l

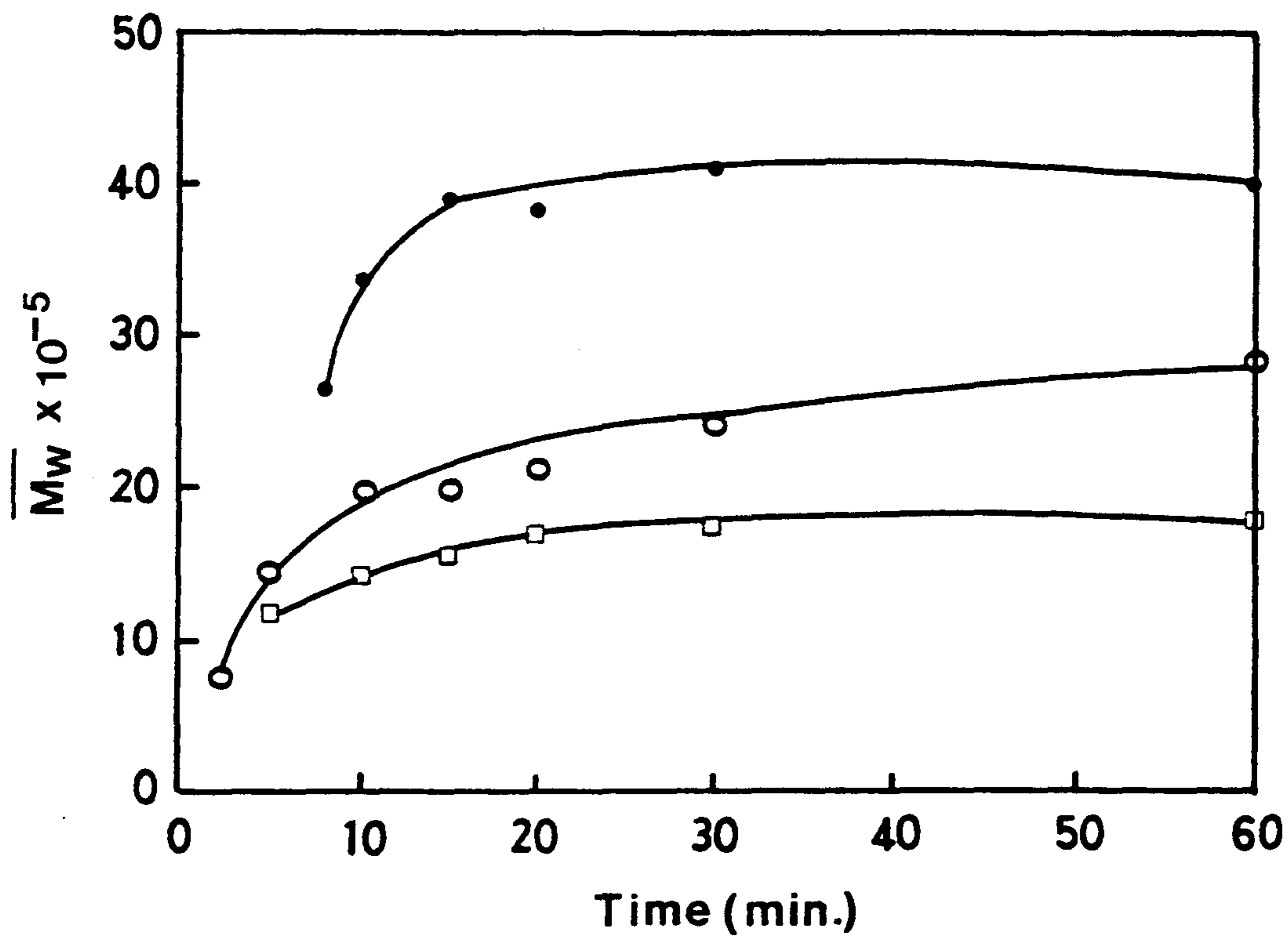


Fig. 3-14 Effect of Temperature on weight-average Molecular weight with polymerization time. Polymerization conditions : $[M]=142\text{mmol/l}$; $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$; $T=(\bullet)50^\circ\text{C}, (\circ)60^\circ\text{C}, (\square)70^\circ\text{C}$

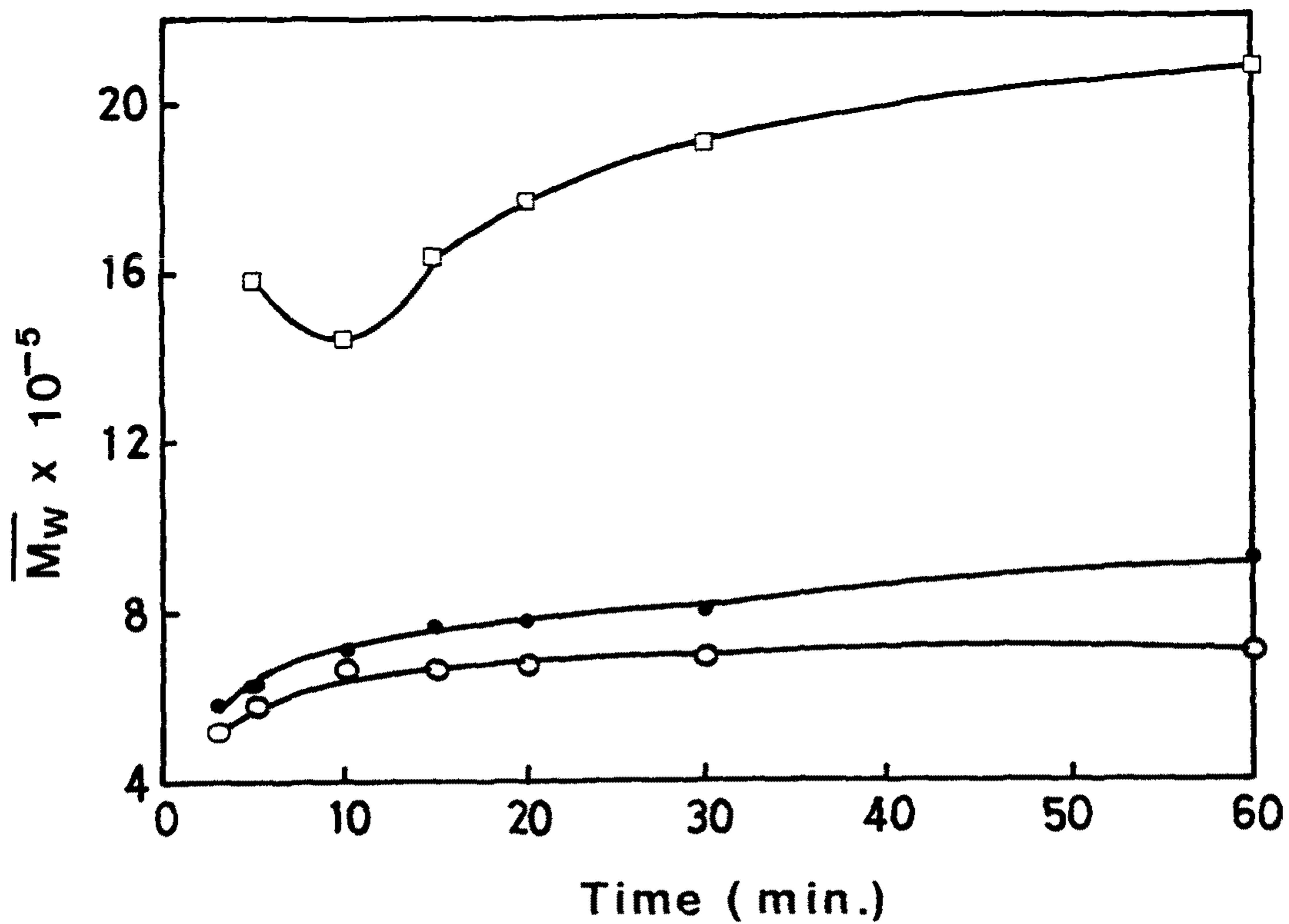


Fig. 3-15 Effect of H₂ concentration on weight-average Molecular weight with polymerization time. Polymerization conditions : [M]=142mmol/l; [AlEt₃]=1.4mmol/l; T=70°C; [H₂]=(□)0mmol/l, (●)18mmol/l, (○)36mmol/l

설명하고 있다(32). 촉매입자가 깨어져서 생성된 solid sphere 형태의 subparticle 주위에서 고분자가 성장하며 각 subparticle은 이웃하고 있는 고분자와 무관하게 성장한다고 가정했다. 모노머가 촉매를 덮고있는 고분자층을 통해서 촉매의 활성점으로 확산하는데 이 고분자층이 커질수록 모노머 확산이 어려울 것이므로 중합 반응초기에 모노머의 확산에 고분자층에 의한 저항이 생겨서 분자량이 감소하는 것으로 설명하고 있다. 그러나 고분자가 성장하여 촉매표면을 덮으므로써 생기는 에틸렌의 확산저항은 촉매표면을 덮고있는 고분자의 기공의 크기가 에틸렌이 확산하기에는 충분하므로 에틸렌의 확산저항에 의한 큰 영향은 없는것 같다. 또한 Chien등에 의하면 촉매가 고분자입자 사이에 균일하게 분포되어 있어서 고분자입자에서의 모노머 용해도가 중합속도에 비해서 충분히 낮고 모노머 소비속도가 확산속도와 균형을 이루어 모노머의 농도가 시간에 따라 변화가 없는 정상상태라고 가정할때 촉매농도를 변화시키면서 중합할때의 중합속도(R_p)가 촉매농도의 1차에 비례하면 확산저항이 없으며 1/2차에 비례하면 확산저항이 있는 것으로 설명하고 있다(33,34).

그러나 본 연구에서는 모노머에 의한 확산저항을 방지하기 위하여 반응기내의 폴리머 부피가 1/2이 넘지 않도록 촉매의 농도와 모노머의 농도를 조절하여 실험하였고 교반속도를 800rpm이상으로 조절하였기 때문에 확산저항은 무시할 수 있다. 따라서 중합초기의 특수한 분자량의 거동은 확산저항에 의한 것이라기보다는 복잡한 양상으로 형성되고 소멸되는 활성점의 특이한 거동에 기인하는

것으로 생각된다.

(마) 고분자의 형상

그림 3.16에서 그림 3.21은 수소를 넣지 않는 중합 반응에서 시간에 따라서 생성되는 중합체의 형상을 SEM 사진으로 살펴 보았고, 그림 3.22에서 그림 3.27은 수소를 넣고 중합하는 반응에서의 SEM사진이다. 폴리에틸렌의 형상은 촉매구조, 중합속도론, 촉매표면에서의 중합온도, 고분자결정 특성과 같은 많은 변수에 따라 달라진다. 폴리에틸렌의 구조는 섬유상 (fibril), 괴상 (globule), 거미줄형태 (cobweb), 리본형태 (ribbon), 웜형 (worm) 등으로 나타나는데 이것은 위의 인자들에 의해 결정된다[1,7].

이 SEM 사진들은 촉매가 subparticle로 분해되고 분해된 subparticle의 각각에서 polymer가 자라서 큰 고분자가 형성되는 과정을 보여주고있다. 여기서 촉매가 subparticle로 분해되는 것은 공촉매로 사용된 $AlEt_3$ 에 의해서 반응하는 Titanium (Ti) 촉매가 reduction (수소를 넣어주면 reduction이 빨라짐) 되므로서 아주작은 subparticle들이 형성되며 이 subparticle 들이 형성되는 속도는 반응기 속에서 교반하므로써 더욱 가속된다.

표 3.3에서는 중합반응시 수소를 넣었을 때와 수소를 넣지 않았을 때의 평균입자크기와 단위면적당 globule의 수를 보여준다. 이 표에 따르면 반응초기에 (5-15분) 수소를 넣어준 반응에서 생성된 고분자의 입자 크기는 수소를 넣어주지않은 반응에서 생성된

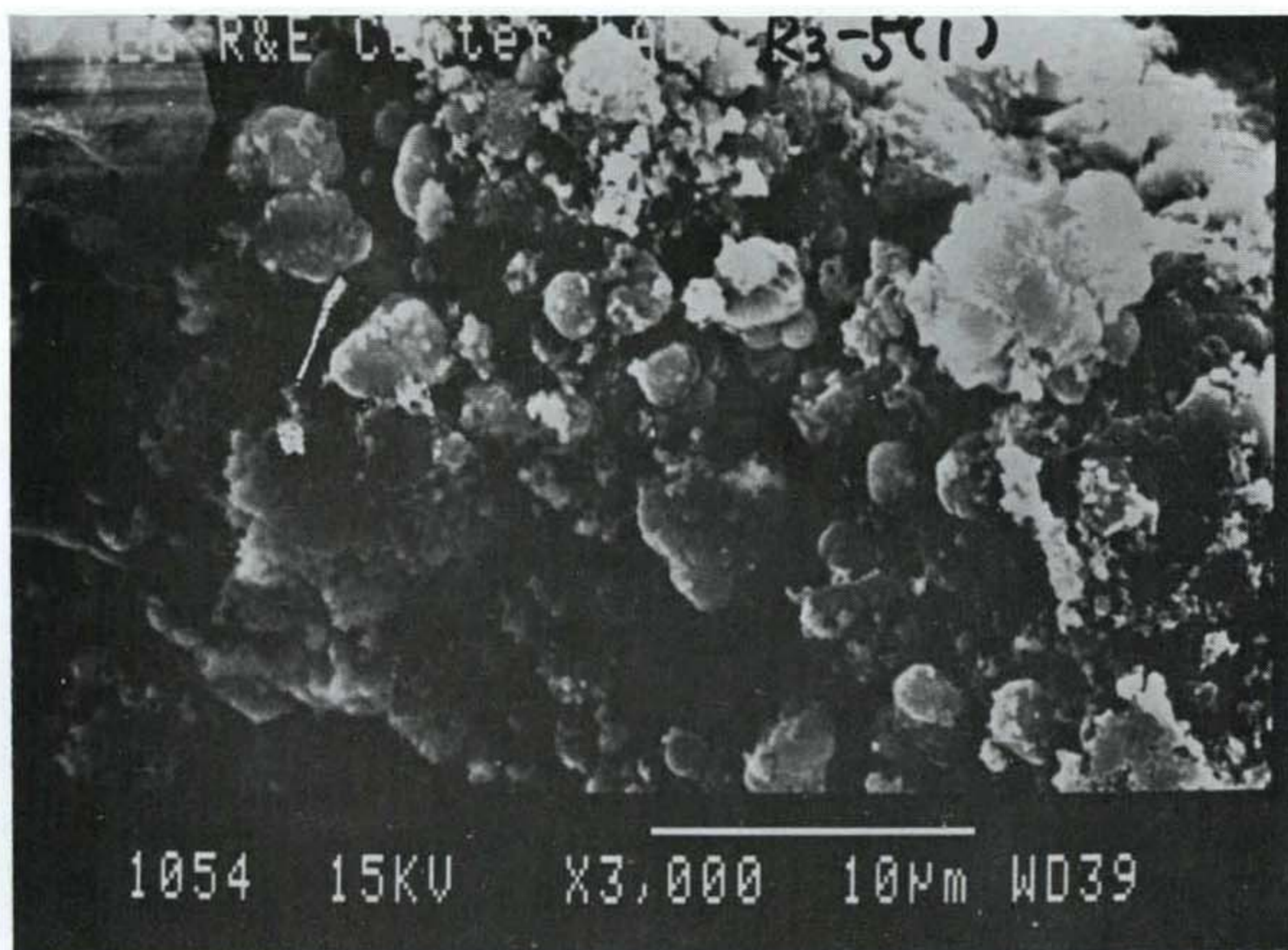


Fig. 3-16. SEM photograph of polyethylene with
polymerization time (5min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

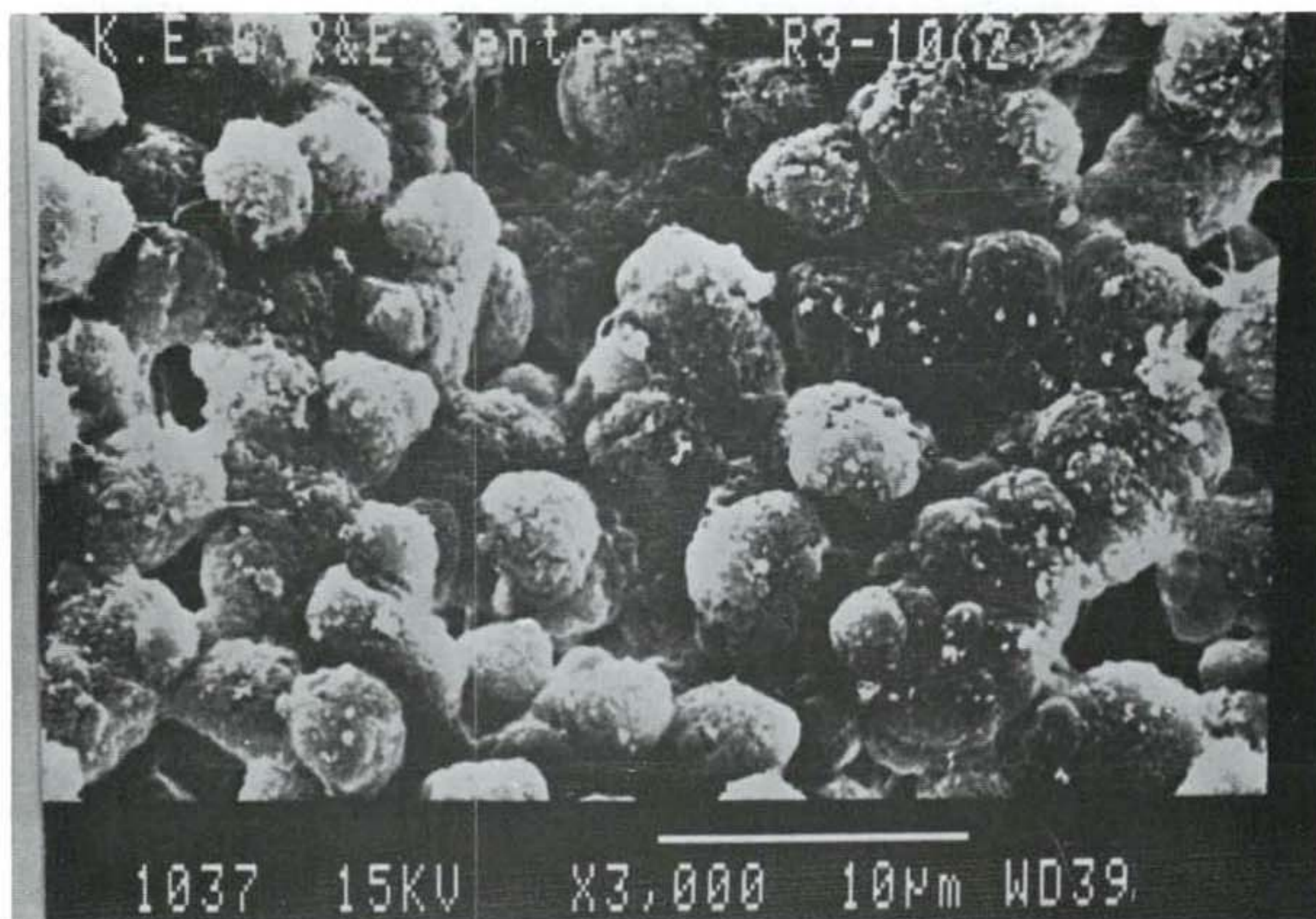


Fig. 3-17. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (10min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

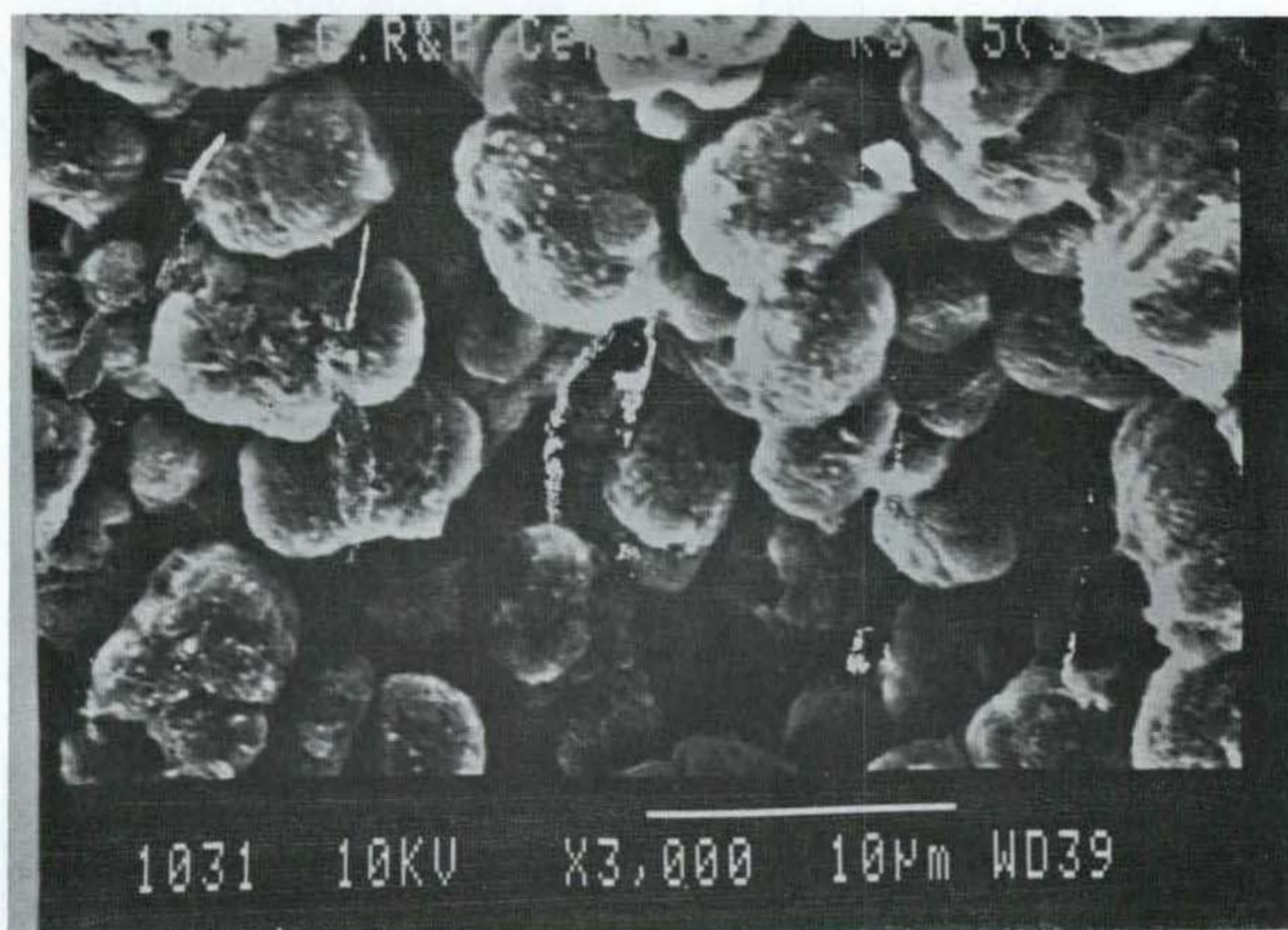
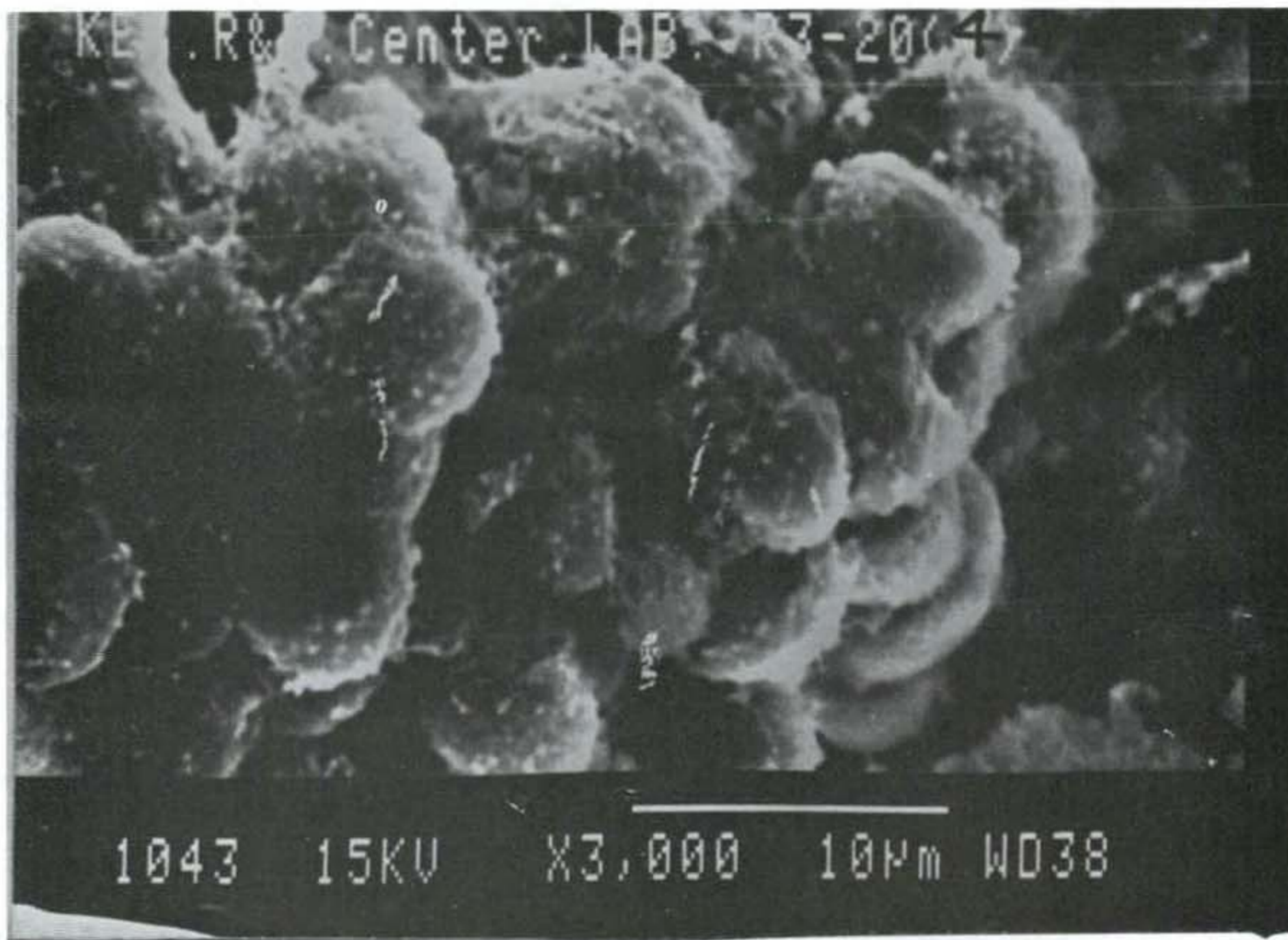


Fig. 3-18. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (15min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$



3-19. SEM photograph of polyethylene with
polymerization time (20min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

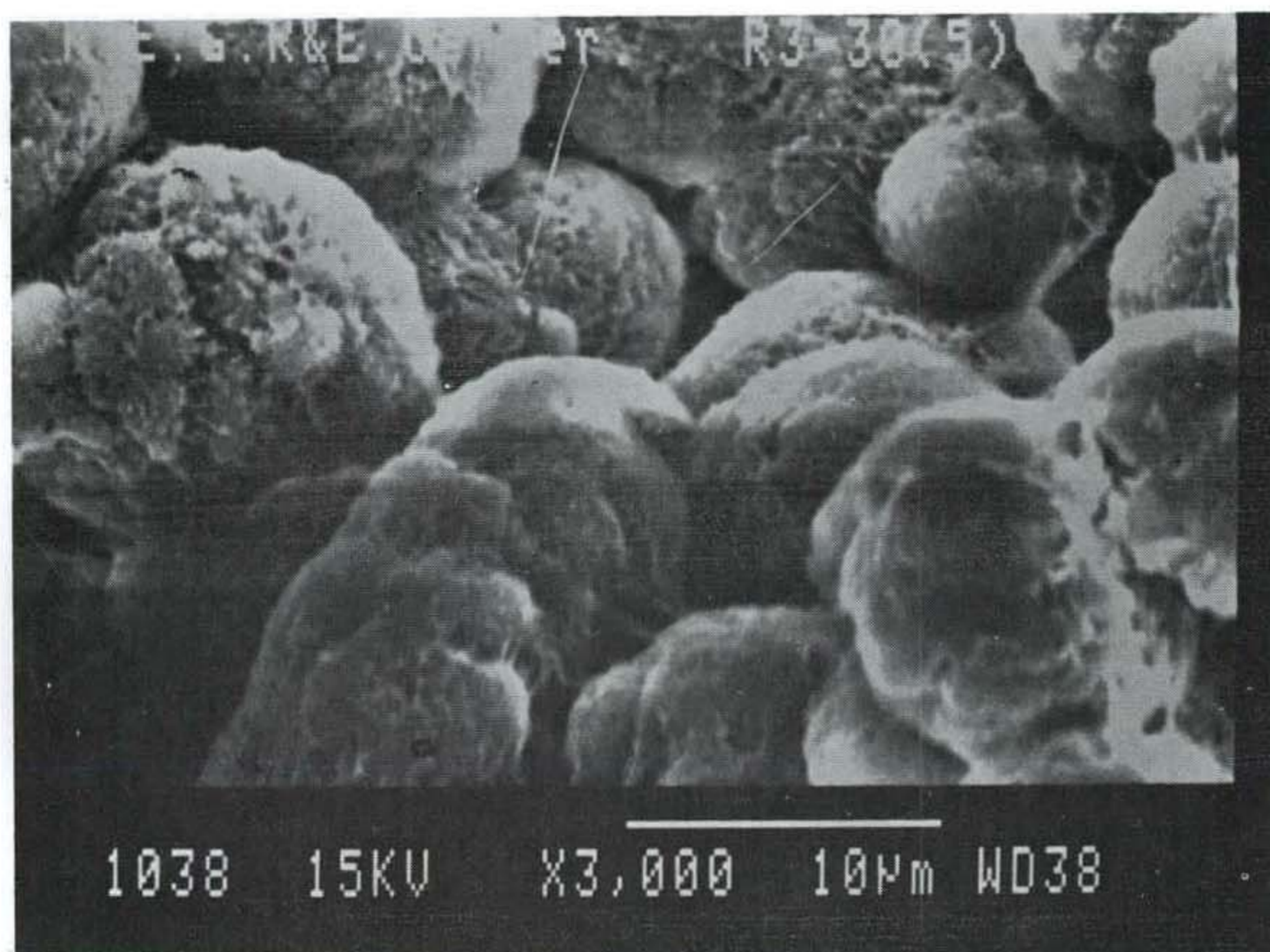


Fig. 3-20. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (30min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

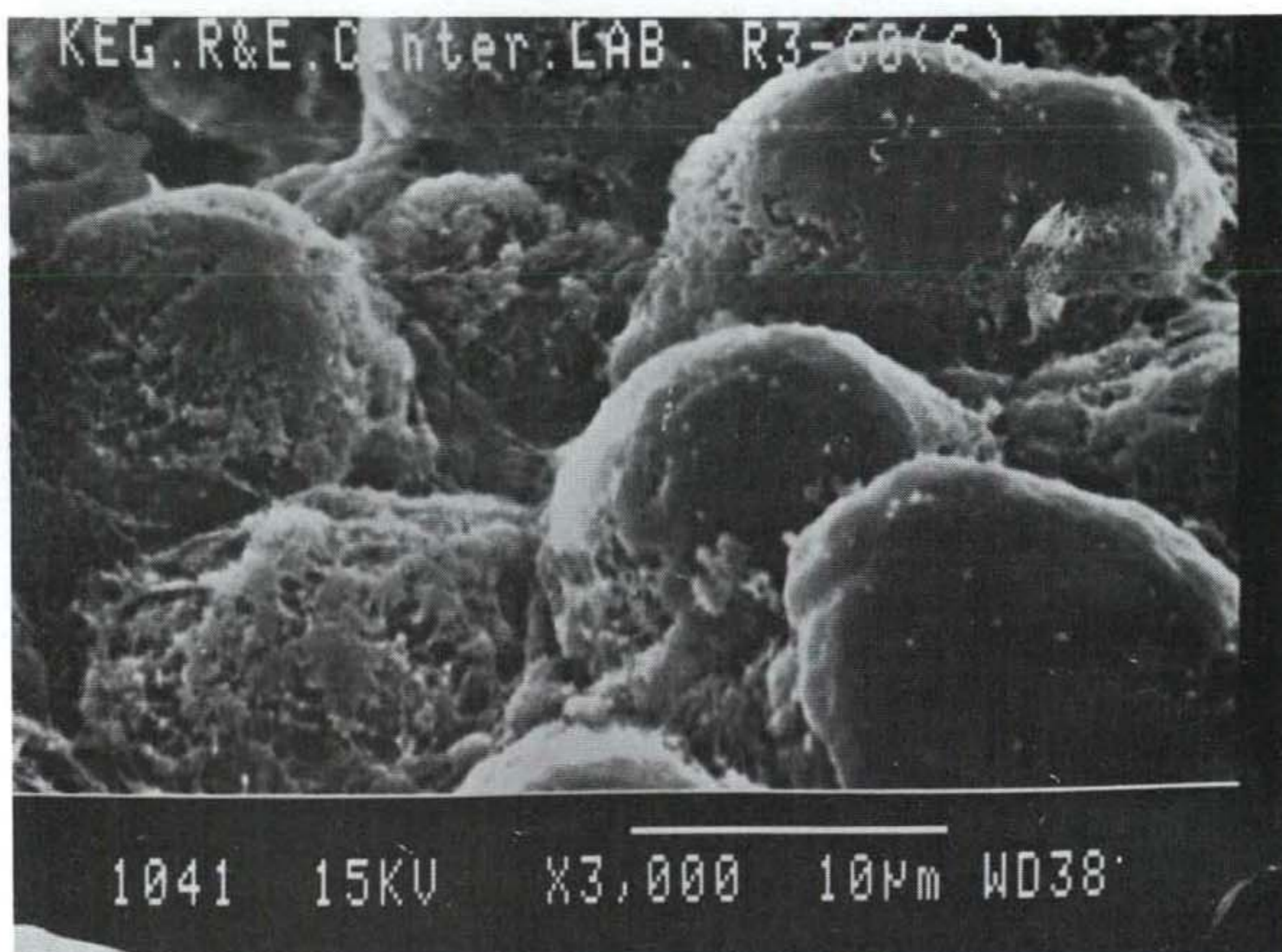


Fig. 3-21. SEM photograph of polyethylene with
polymerization time (60min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=0\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.9\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

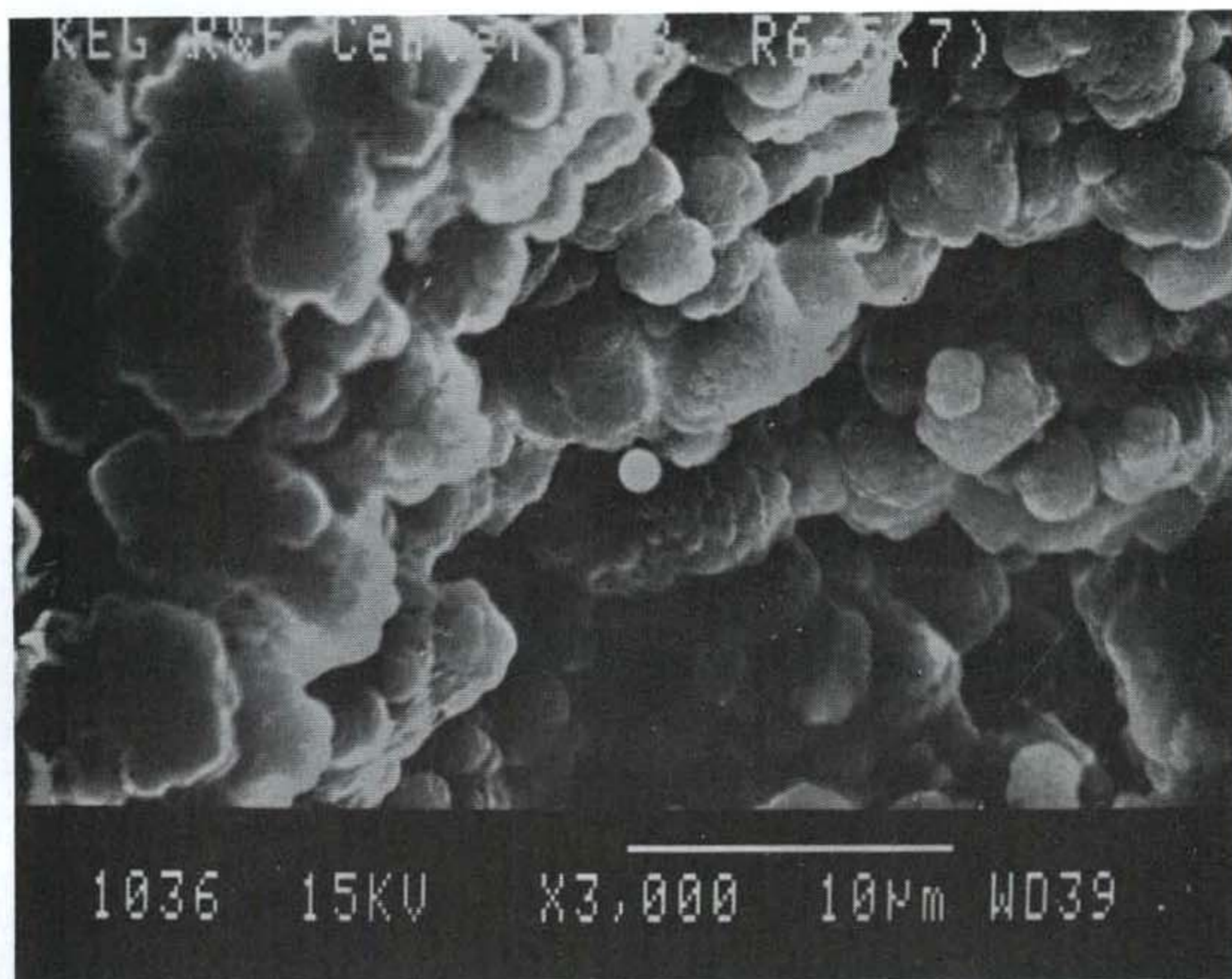


Fig. 3-22. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (5min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

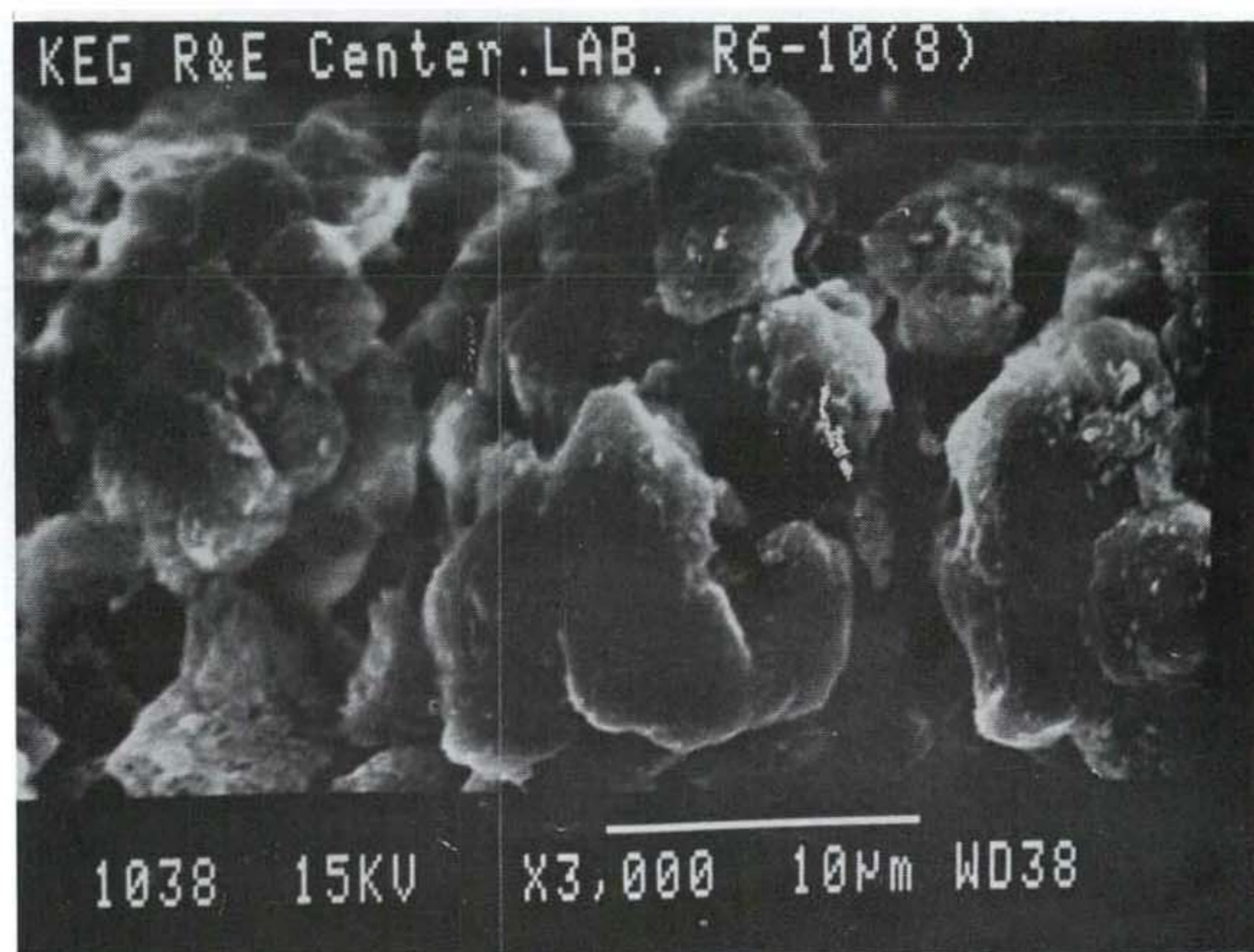


Fig. 3-23. SEM photograph of polyethylene with
polymerization time (10min) (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

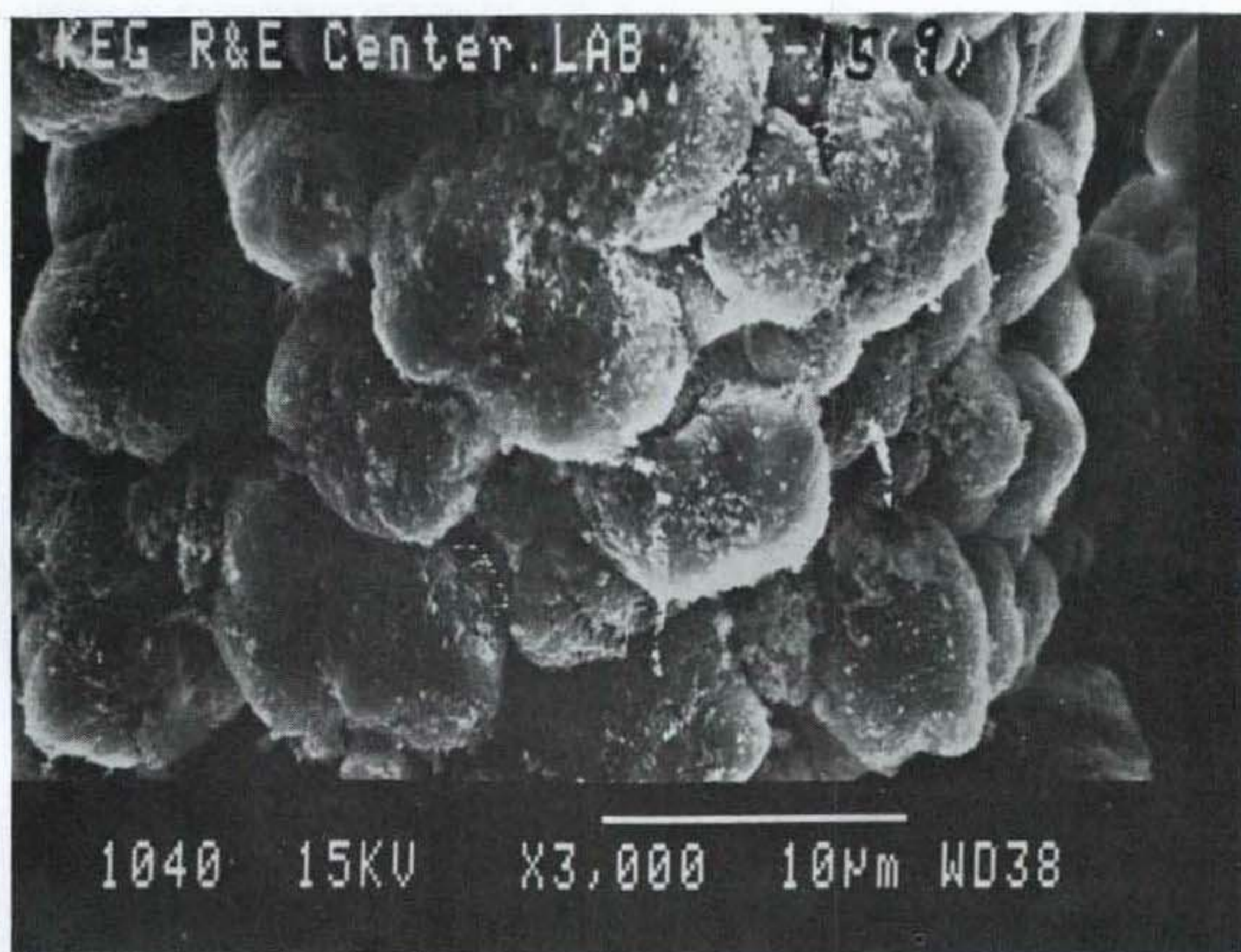


Fig. 3-24. SEM photograph of polyethylene with
polymerization time (15min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

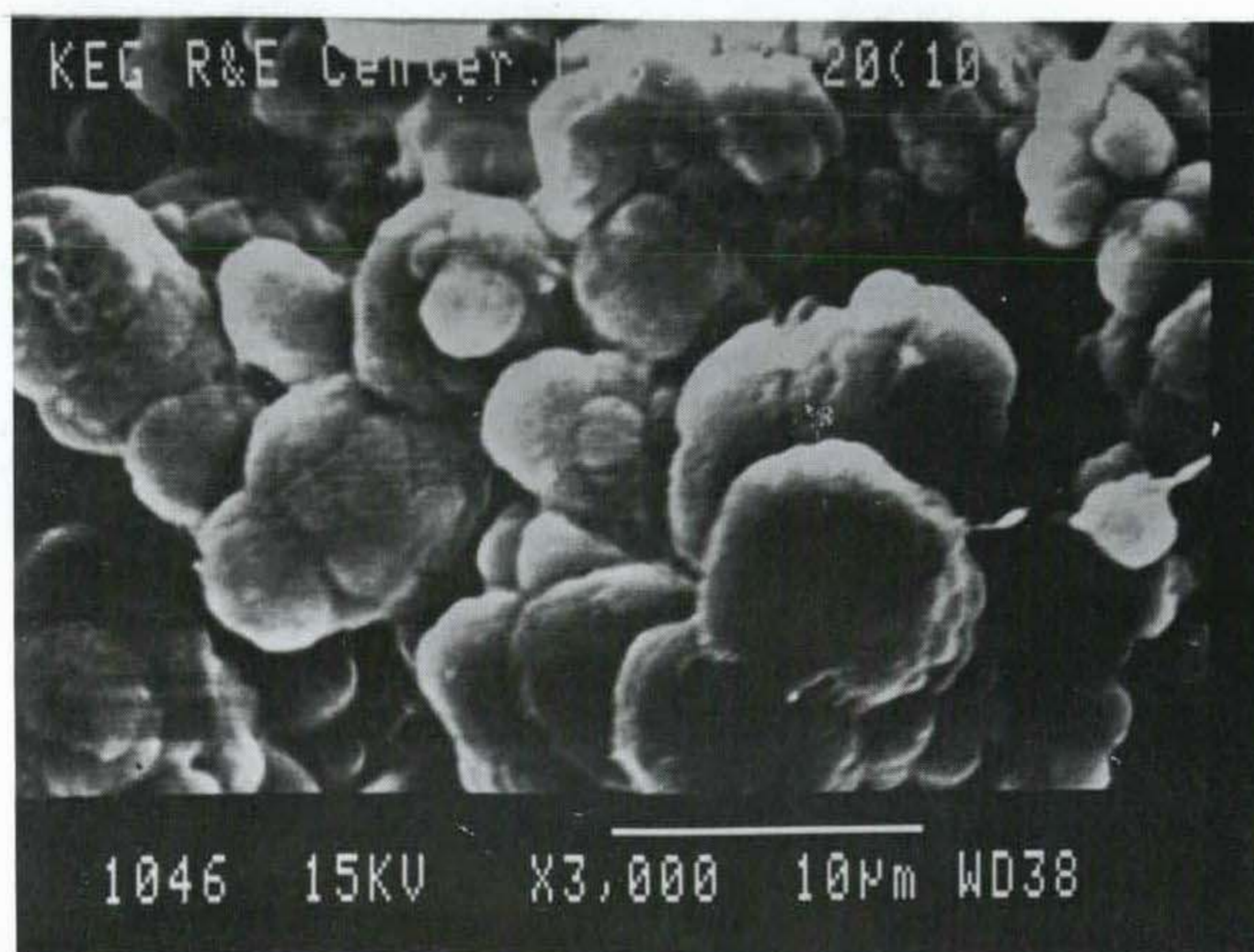


Fig. 3-25. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (20min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

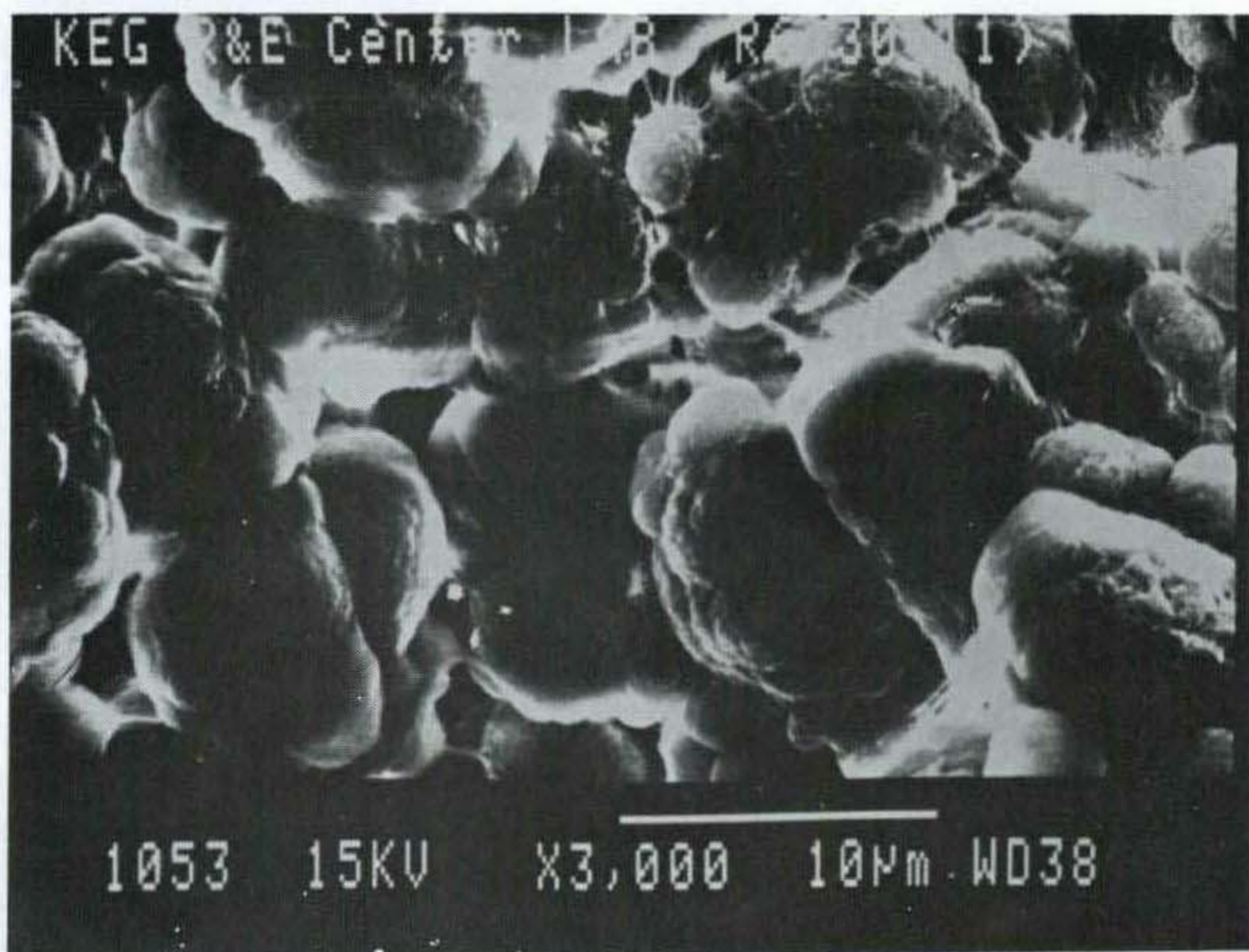


Fig. 3-26. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (30min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$.
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

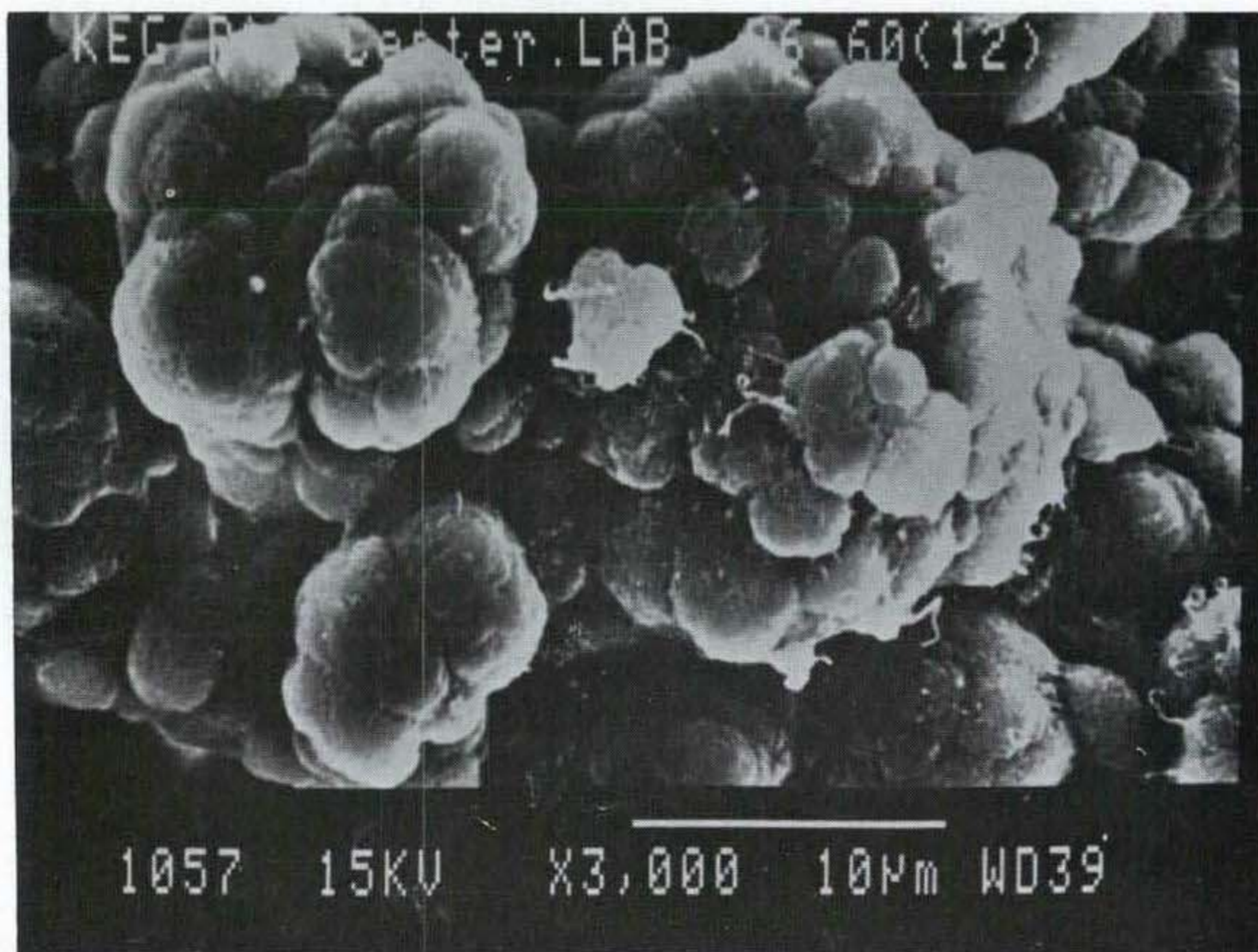


Fig. 3-27. SEM photograph of polyethylene with polymerization time (60min). (x3000)
polymerization conditions : $T=70^{\circ}\text{C}$; $[\text{H}_2]=18\text{mmol/l}$,
 $[\text{AlEt}_3]=1.4\text{mmol/l}$; $[\text{M}]=142\text{mmol/l}$

고분자보다 커지고 단위면적당 입자수는 적다. 반응이 진행됨에 따라 (15분 이후) 수소를 넣어준 반응이 반응에 비해서 생성된 고분자의 입자크기가 줄어들고 단위면적당 g/l 수치는 증가한다. 이것은 반응초기에 수소가 Ti 촉매를 reduction시켜서 subparticle들이 형성되어 활성점의 수를 증가시켜서 중합속도가 빨라지고 고분자의 평균입자크기가 증가하며, 반응이 진행됨에 따라 수소가 강력한 중합정지제로 작용하여 수소를 넣지 않은 반응에 비해서 같은 시간에서 생성된 고분자의 입자크기가 감소하므로 60분후의 전체 평균분자량은 수소를 넣어서 반응한 경우에 수소를 넣지 않았을 때보다 감소하는 것으로 생각한다. 불균일 Ziegler-Natta 촉매는 생성되는 중합체 입자들이 자신의 형상을 복제할수있는 능력을 가진다. 그러므로 중합에 사용된 촉매의 형상도 여기서 조사한 고분자의 형상과 유사한 것으로 생각된다.

Table 3-3 Average particle size and average number of particles of R3 and R6 polymerization.

시 간 (min.)	R 3		R 6 (수소 첨가)	
	평균입자 크기(μm)	단위면적당 globule 수	평균입자 크기(μm)	단위면적당 globule 수
5	2	13.0	2.4	12.0
10	3.3	8.4	4	4.7
15	4.3	4.7	8	2.5
20	6.7	2.0	3.3	7.0
30	11.7	0.9	3.3	7.4
60	15.0	0.5	2.7	11.0

제 6 절 결 론 및 건 의 사 항

본 보고서에서의 HDPE 중합을 위한 촉매로 2차 년도의 $MgCl_2$ 대신에 $Mg(OEt)_2$ 를 출발물질로하여 전자공여체인 THF와 반응한 결과 용액착물이 형성되었다. 여기에 루이스 산인 $SiCl_4$ 을 첨가하면 Mg의 -OEt기와 Si 의 Cl기 사이에 치환반응이 일어나 $Mg(OEt)_2$ 의 할로겐화가 진행되었다. 여기에 촉매의 주성분인 $TiCl_4$ 를 첨가하면 (3-4)식과 같이 $Mg(OEt)_2$ 의 할로겐화가 더욱 진행되어 2차년도에서 상세히 연구한 $TiCl_4/THF/MgCl_2$ 와 비슷한 화학적 구조를 갖게 되었다. 이 촉매를 TEA로 활성화시켜 기상중합 성능을 조사해본 결과 상압에서도 초고활성을 나타내었다.

중합특성 결과를 정리하면 다음과 같다. 평균중합속도는 반응온도가 60 °C일때 가장 높았으며 그 이상의 온도에서는 활성이 감소하였다. 성장 반응의 활성화에너지는 25도에서 60도사이에서 4.906 Kcal/mol이었다. 또한 $AlEt_3$ 공촉매의 영향을 조사해본 결과 Al/Ti몰비가 90 정도까지는 중합 반응속도가 증가하다가 그 이상일경우 감소하게 됨을 알수 있었다. 활성점의 농도를 CO흡착법으로 조사한 결과 $0.6 \times 10^{-5} Ti^* \text{ mol}/Ti \text{ mol}$ 이었다. 또한 수소의 양을 소량 넣어줄 경우 중합속도가 증가하다가, 과량의 수소를 첨가할 경우 중합속도가 감소함을 알 수 있었다.

그리고 중합중의 평균 분자량 연구에서는 일반적인 transfer agent 의 역할을 확인 할 수 있었다. 또한 중합 진행에 따른 생성

고분자의 SEM 분석은 입자의 크기가 수소에 의해 변하는 것을 알 수 있었다.

이상의 연구에서 $Mg(OEt)_2$ 를 사용한 촉매제조와 기상 중합 특성을 연구하였다. 2차년도와 3차년도의 연구에서 얻은 촉매에 대하여 특허신청을 준비중에 있고, 촉매 자체에 대한 분석으로 구조적 특성에 대한 연구를 계속하고 있다. 고밀도 폴리에틸렌 중합촉매의 개발에 관한 3년간의 연구는 가장 많은 실적을 이루었다.

HDPE 중합 촉매 관련 연구로 국내 학술 잡지에 2편 게재되었고 (20,35) 국외 학술잡지에 3편 (16, 36, 37)이 게재 예정이며 국제 학술 대회에서 2편 (38, 39) 국내 학술 대회에 9편의 논문을 발표하였다. 촉매뿐만 아니라 고분자의 분석 연구도 많이 이루어졌다. 이러한 생성 고분자에 대한 중합 조건에 따른 연구는 뒤에서 다른 모사화 연구와 함께 공정 개발에 큰 도움이 될 것이다.

3년간의 보고내용은 각 기업의 연구 방향 설정에 도움이 되리라 본다. 국내 HDPE 제조 회사들과의 의견 교환이나 공동연구를 통하여 공장에서 실제 운전 가능한 촉매로의 개선이 앞으로 필요할 것이다.

참고 문헌

1. R.L.Magovern, Polym.-Plast. Technol. Eng.,13(1),1-21(1979).
2. J.Boor,Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic, New York(1979).
3. G.Natta, P.Pino, P.Corradini, et al., J.Am.Chem,Soc.,77,1708 (1955).
4. G.Natta, J.Poly.Sci.,16,143(1955).
5. H.L.Hsieh, Catal.Rev.-Sci. Eng., 26 (3&4),634-651(1984).
6. K.Y. Choi, W.H. Ray, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C25(1), 1-55(1985).
7. N. Platzner, J. Appl. Poly. Sci; Appl. Symp. 36.V-XVI(1981).
8. H. C.K.-H. IMHAUSEN, J. HIPPENSTIEL-IMHAUSEN, PH. NEWMAN, R. BERNDT, F. SCHOFFEL, and J. ZINK, J. Appl. Poly. Symp., 36. 1-19(1981).
9. F.J. Karol, Catal. Rev-Sci. Eng., 26(3&4), 557-595(1984).
10. P.J.T. Tait, "Transition Metal Catalyzed Polymerization Alkenes and Dienes", ed.R.P. Quirk, PartA,115(1981).
11. T. Kohara, M.Shinoyama, Y. Doi, and T.Keii, Makromol, Chem., 180, 2139-2151(1979).
12. V.I. Zakharov , N.B. Chumaevskii, et al., React. Kinet. Catal. Lett.,5(4), 429-434(1976).
13. C.J.Benning,W.R. Wszolet, and F.X.Werrner, J.Poly. sci., Part A1,

- 6,755-762(1968).
14. A.D. Caunt, Br. Polym. J., 13,22(1981).
 15. Keii,T., Suzuki, E., Tamura, M., Murata, M., and Doi, Y.,
Makromol. Chem., 183, 2285(1982).
 16. I. Kim, J.H. Kim, and S.I. Woo, J. Appl. Polym. Sci.,
in press.
 17. Y.Doi, M. Murata, and K. Yano, Ind. Eng.Chem. Prod. Res. Dev.,
21, 580(1982).
 18. K.Y. Choi, and W.H. Ray, J. Polym. Sci., 30, 1065(1985).
 19. L.L. Bohm, Polym, 19, 545(1978).
 20. J.D. Han, I. Kim, and S.I. Woo, Polymer (Korea), 13,
147 (1989).
 21. U.S. Pat.4,003,712(Jan.18,1977), to Union Carbide
 22. U.S. Pat.4,011,382(Mar.8,1977), to Union Carbide
 23. U.S. Pat.4,086,408(Apr. 25,1978), to Union Carbide
 24. D.M. Rasmussen, Chem. Eng. 79, 104(1972)
 25. U.S. Pat.4,260,709(Apr.7,1981), to Naphtachimie
 26. U.S. Pat.3,878,124(Apr.15,1975), to Naphtachimie
 27. U.S. Pat.3,954,909(May.4,1976), to Naphtachimie
 28. U.S. Pat.3,957,448(May.18,1976), to Standard Oil Co
 29. U.S. Pat.3,971,768(July.27,1976), to Standard Oil Co
 30. U.S. Pat.4,129,701(Dec.12,1978), to Standard Oil Co
 31. A.D.C Bradley, Prograss in Inorg. Chem., 11, 303(1960)

32. J.R. Crabtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 959 (1973).
33. J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 10, 2173 (1972).
34. J.C.W. Chien, C.I. Kuo, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 23, 723 (1985).
35. J.D. Han, J.H. Kim, I. Kim and S.I. Woo, *HWAHAK KONGHAK*, 27, 206 (1988).
36. I. Kim and S.I. Woo, in press, *Polymer Journal* (1989).
37. I. Kim and S.I. Woo, accepted for publication in *Polymer Bull.* (1989).
38. I. Kim, J.H. Kim and S.I. Woo, 9th ICC Post Cong. Sym. on Catalytic Olefin Polym., Banff, Canada (1988).
39. I. Kim, J.H. Kim and S.I. Woo, First Korea-Japan Joint Workshop on Polymerization Catalysts, Kyungju, Korea (1988).

제 4 장 프로필렌 중합촉매

제 1 절 서 론

1. 연구 개요

Ziegler 가 "전이금속화합물과 유기금속화합물" 촉매로 에틸렌 중합을 일으킬 수 있다는 것을 처음으로 발견한지 1 년후인, 1954 년 Natta 는 이 촉매를 이용한 프로필렌의 입체규칙성 중합을 통해 고결정성 폴리프로필렌 (Isotactic Polypropylene, IPP) 을 합성하는데 성공하였다.

그후 30년간 PP 는 HDPE 에 비해 저밀도, 고융점, 인장강도, 강성 및 내균열성 등 우수한 물성을 갖고 있으며 또한 화학 내부식성이 뛰어나기 때문에 범용 플라스틱 산업에서 중요한 공업제품의 소재로서 포장, 용기, 농어업자재, 의료기기, 건재, 통신 및 전자기기 등 폭 넓은 분야에서 널리 사용되고 있으며 금후 더욱 성장 유망한 소재로서 그 위치를 굳히게 될 것이다.

PP 의 수요성장과 함께 사반세기 동안 수 많은 연구를 통해 PP 의 생산성과 품질이 현저하게 향상되었다. 이는 중합촉매의 성능이 뚜렷하게 증진되었고 제조공정의 단순화를 통한 합리화가 이루어졌기 때문이다. 즉 개발 초기에는 촉매의 활성 및 중합체의 입체규칙성이 낮았기 때문에 생성된 중합체에는 촉매잔사량이 많고, 품질을 약화시키는 비결정성 폴리프로필렌 (Atactic PP, APP) 이 많이 포함되어 있기 때문에 생성된 중합체로부터 촉매잔사와 APP 를 제거하는 공정이 필요하였으며 그 결과 PP 의 제조공정은 매우 복잡하였다.(Fig. 4.1.a.) 따라서 촉매잔사와 APP 의 제거공정이 필요없도록 고효성 고입체규칙성을 갖는 촉매의 개발이 필요하였다.(Fig. 4.1.b) 현재 여러가지로 개량된 중합촉매를 이용하여 액상슬러리, 괴상 및

기상 중합공정에 의해 우수한 품질의 PP 를 저렴한 가격으로 생산 공급 가능하게 되었다.

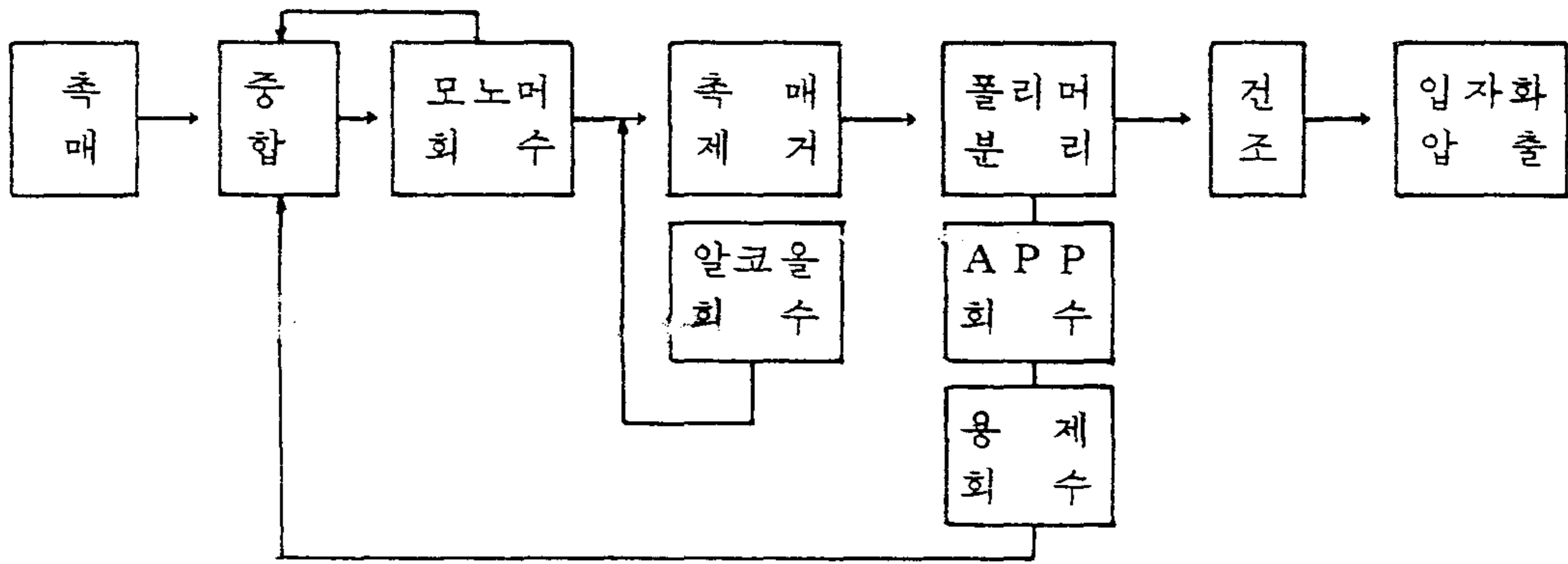


Fig. 4.1a Conventional process for propylene polymerization

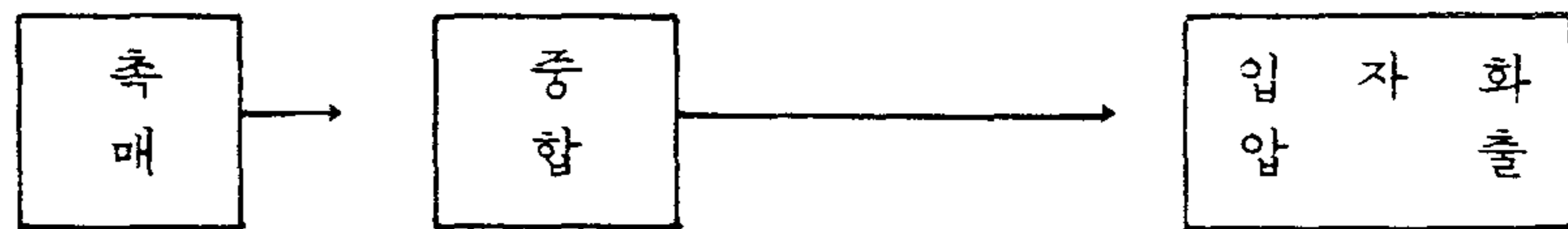
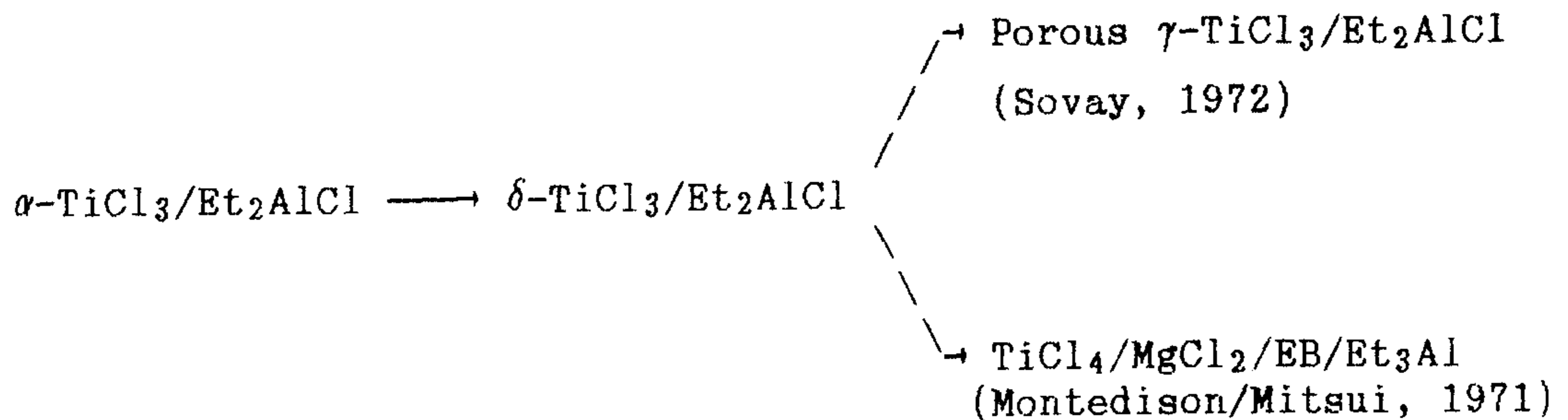


Fig. 4.1b Ideal process for propylene polymerization

프로필렌 중합촉매에 대한 연구는 기존 Z-N 촉매를 개량하거나, 원리에
 에틸렌 중합촉매로 개발된 $MgCl_2$ 담지촉매를 변형하여 이용하는 두 흐름으로
 대별할 수 있다. 1954년 Natta 에 의해 PP 가 합성된 이후의 촉매의
 발전상황을 다음과 같이 간략하게 요약할 수 있다.[1]



촉매의 발전상황에 따른 촉매성능의 변천과정을 Table 4.1 에 기술하였다.

Table 4.1 History of polymerization catalysts for polypropylene

Catalyst System	Polymn Activity (Kg-PP/g-Ti hr atm)	Isotacticity (I.I. %)
TiCl ₃ /Et ₃ Al	≈ 0.1	90
Solvay Catalyst	≈ 0.6	95
MgCl ₂ /TiCl ₃ /EB/Et ₃ Al	≈ 20	92 - 94
adv. MgCl ₂ -sup. cata.	≈ 60	> 98

* EB : Ethyl Benzoate

현재로서 촉매의 활성과 입체규칙성은 충분한 만큼 향상 가능하나, 아직도 공업적으로 더욱 개선되어야 할 다음과 같은 과제를 안고있다.

- 1) 촉매의 활성과 중합체의 입체규칙성을 더욱 향상시키는 것
- 2) 분자량 분포를 제어할 수 있는 촉매
- 3) 중합체의 입자크기 및 분포를 제어할 수 있는 촉매
- 4) 활성이 지속되는 long-life 촉매(Stable catalyst)
- 5) 불순물에 덜 민감한 촉매
- 6) 고온 중합용 촉매

위와 같은 문제점을 개선하기 위해 학교 및 폴리올레핀 제조사들이 많은 노력을 기울이고 있으며, 멀지않은 장래에 이러한 목표가 달성될 것이다.

따라서 본 연구에서는 촉매의 개발시 고효성과 고입체규칙성을 추구하는 것에 초점을 두고 현 MgCl₂ 담지촉매를 개선하고 또한 중합메카니즘, 활성점의 구조, 촉매의 조성 및 형태가 중합 Kinetics 에 미치는 영향, 반응조건이 중합체의 특성에 미치는 영향에 대한 정확한 이해를 하고자 했다.

2. 프로필렌 중합촉매

전술한 바와 같이 PP 공정은 촉매의 개량에 따라 발전되었는데 촉매의 고활성화, 고입체규칙성을 추구하는 방향은 (1) 기본 재래식 촉매에 Ether 와 같은 전자공여체를 가하여 활성면적을 크게하는 추출법과 (2) 담체를 사용 활성점을 분산시키는 담지형으로 대별할 수 있다.

가. 추출형 $TiCl_3$ 촉매

초기 Z-N 촉매($\alpha-TiCl_3/Et_2AlCl$) 의 중합활성을 증진시키는 방향으로는 고체 $TiCl_3$ 를 분쇄하여 비표면적을 크게하고 반응 활성점의 농도를 증가시키는 방향으로 시도되었다. 그러나 단순한 분쇄법으로 촉매의 표면적을 증대시키는데는 한계가 있음을 발견하였다.

1971 년 Solvay 사는 $TiCl_3$ 를 변성처리하여 비표면적이 100 - 200 m^2/g 인 다공성 $TiCl_3$ 를 제조하는 특이한 촉매제조기술을 발표하였다. 전형적인 촉매제조 순서는 $TiCl_4$ 를 저온에서 유기 알루미늄(Et_2AlCl) 으로 환원하여 $\beta-TiCl_3$ 로 전환시키고 이를 Isoamylether(BDIA) 로 처리하여 $TiCl_3$ 내의 공결정체로 존재하는 1/3 몰의 $AlCl_3$ 를 추출하고 $TiCl_3$ 와 저온 반응시켜 다공성 $\alpha-TiCl_3$ 를 얻는다. 이 촉매는 96% 의 IPP 와 12 Kg-PP/g-Ti 의 활성 정도로 APP 나 촉매잔사의 제거가 여전히 필요하나, 근래 더욱 개선된 추출형 촉매가 제시되었다.

Solvay 촉매를 분석한 Nielson [2] 은 아래와 같은 요인으로 인해 이 촉매가 프로필렌 중합에 우수한 성능을 갖게된다고 제안했다.

- 1) 결정크기가 작기 때문에 Single & Double Vacancy Site 가 많이 존재

한다

- 2) EDIA 로 추출하여 $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ 로 부터 $AlCl_3$ 를 제거함으로써 Single & Double Vacancy Site 의 수를 증가시키고 미세구조를 일으킨다.
- 3) Single & Double Vacancy Site 에 $TiCl_3$ 가 Epitactic 흡착하여 유기 알루미늄 공촉매와 반응하면 적절한 촉매활성점이 형성된다.
- 4) Double Vacancy 와 두개의 pendant Cl 을 갖는 자리가 Et_2AlCl 과 반응하여 촉매활성점이 된다.

나. 담지형 Z-N 촉매

$TiCl_3$ 촉매에서는 결정표면에 위치한 소량의 Ti 원자만이 중합활성에 기여하는 것이고, 대부분을 차지하는 결정내부의 $TiCl_3$ 는 중합반응에 직접 참여하지 않고 $TiCl_3$ 의 결정구조를 유지하기 위해 존재한다고 알려졌다. 따라서 결정내부의 $TiCl_3$ 를 $TiCl_3$ 와 결정형태가 유사한 다른 화합물로 대체 가능하면, Ti 원자의 활성점 형성율이 높아지고, 그 결과 Ti 원자당 활성이 대폭적으로 향상 가능할 것이라는 점에 착안을 두고 담지형 촉매의 개발이 시도되었다.

처음에 활성 Ti 원자의 양을 증대시키기 위해 표면적이 넓은 담체 즉 실리카, $Mg(OH)Cl$ 또는 표면 -OH 기를 갖는 무기담체를 사용하였다. 그러나 이 촉매로 고효성과 고입체규칙성의 두가지 목표를 동시에 만족하지는 못했다. 따라서 비다공성 담체이지만 $TiCl_3$ 와 결정형태가 유사한 Mg 화합물을 사용함으로써 프로필렌 중합에 그 효능이 인정되었다.

대부분 담지 촉매계는 담체로서 $MgCl_2$ 를 주로 사용한다. $MgCl_2$ 를 변성처리, 개량함으로써 담지촉매의 개발은 계속되었다. $TiCl_3$ 를 쉽게 많이

포용하여 촉매활성점을 가능한한 많이 형성할 수 있도록 담체를 특수 처리하는데 여러가지 기술이 개발되었다. 물리적인 기술로는 Ball 분쇄, 진동분쇄, Spray 건조 및 재결정법등이 사용되고, Mg 염 (즉 $MgCl_2$ 의 adducts, Mg Alkyl, Alryl, Oxide, Hydroxide, Hydroxy Chloride, alkoide 와 Carbonate) 으로 부터 직접 화학전환하여 담체성분을 얻는 방법이 있다. 이들 방법 중 공업적으로는 Ball 또는 진동 분쇄법이 많이 사용되어 왔다.

담지촉매는 특수처리된 $MgCl_2$ 담체위에 $TiCl_3$ 가 분산되어 있는 상태이다. 그러므로 담지촉매의 고활성은 Ti 원자가 증합에 더 효율적으로 사용되어지는데서 비롯된다고 생각된다. 촉매활성은 $MgCl_2$ 결정구조의 영향을 크게 받는다. $MgCl_2$ 의 결정구조는 Ti 고정화 즉 촉매활성과 입체규칙성에 영향을 준다. $MgCl_2$ 의 결정구조에는 세가지 구조 (Cubic close packed, Hexagonal close packed, rotationally disordered) 가 존재하는데 이중 Rotationally disordered 일때 촉매활성이 가장 높고 이러한 구조는 담체의 특수 처리에 의해 성취된다.

Kinetic 연구에 의하면 담지촉매의 Ti 원자 이용도가 비담지촉매에 비해 더 높을 뿐만 아니라 증합성장속도 (R_p) 는 더 크고, 활성화 에너지는 더 낮아진다고 알려졌다. 또한 IR 연구에 의하면 $TiCl_3$ 와 $MgCl_2$ 사이에 화학결합이 생성됨을 보여주는데 $MgCl_2$ 는 다른 촉매성분과 물리적 분산 뿐만 아니라 화학적으로 상호작용하여 촉매활성을 증가시킨다. 이는 $MgCl_2$ 의 Cl 원자에 의한 유도효과(Inductive effect) 에 의해 Ti 원자의 전하를 감소시키고 따라서 Ti - monomer 의 결합을 destabilize 하여 성장속도를 증진시킨다.

이상과 같이 담지형 촉매의 담체의 역할은 1) Ti 원자의 분산을 용이하게 하고 2) Ti 원자에 화학적 상호작용 즉 전자효과에 의해 Ti 원자의 활성을

향상시켜주며 3) 활성화에너지를 낮게 해주고 4) Ti 원자의 주위에 Steric hinderance 로 작용해 입체규칙성을 향상시켜준다.

다. 담지촉매의 개발방향

재래식 Z-N 형 촉매의 중합활성과 입체규칙성을 향상시키고자 하는 연구를 집중적으로 수행한 결과 현재로서 촉매의 활성과 입체규칙성은 충분한 만큼 개량되었다. 그러나 근래에는 전술한 특성과 더불어 생성된 중합체의 입자형상이 양호한 것이 요구되었다.[3]

중합체의 입자형상이 양호하다는 것은 주로 다음 세가지 의미를 갖는다.

- 1) 중합체의 입자형상이 구형 또는 구형에 근사할 것
- 2) 중합체의 입경분포가 좁을 것
- 3) 중합체안에 입경이 현저하게 작은 미세분체가 극히 소량 존재할 것

중합체의 형상이 양호하다는 것은, α -올레핀의 중합에서 사실상 중합반응기의 내벽 또는 교반기에 중합체가 달라붙지 않기 때문에 반응기로부터 중합체의 배출이 용이하며, 중합체의 제조를 동일 중합장치에서 장기간 연속적, 안정적으로 조업이 가능하다는 것을 의미한다. 특히 용매를 사용하지 않는 기상중합에 있어서 생성된 중합체의 유동성이 양호하여 용도에 따라서는 입자화가 불필요하게 된다.

중합체의 입자형상이 양호하면 상술한 중합공정 이후에도 다음과 같은 제조상의 이점을 갖는다.

- 1) 슬러리 중합법에서 중합체와 용제와의 분리가 용이하다
- 2) 중합체의 수송 또는 회수가 용이하다
- 3) 중합체의 가공기기로의 공급 또는 가공성형상 조작이 용이하다
- 4) 미분체에 의한 폭발가능성이 억제되고 입자의 취급이 용이하여 생산성

이 향상된다.

- 5) 공중합법의 경우 중합체에 기인한 중합체의 형상불량 또는 Bulk밀도의 저하를 억제할 수있다.

여기서 Z-N 촉매에 의한 올레핀의 중합반응에서 얻어진 중합체의 입자형상과 사용하는 고체촉매입자의 형상간에는 밀접한 상관관계가 존재한다는 것은 익히 알려져 있다. 따라서 중합체의 입자형상이 양호한 것을 얻기 위해서는 사용하는 고체촉매의 입자형상을 양호하게 하는 것이 필요하다. 더욱이 양호한 고체촉매는 중합체의 제조과정에서 고체촉매의 입자가 마모 또는 분쇄되지 않을 정도의 강도를 갖고 있어야 한다.

현재 담지형 촉매의 입자크기는 약 10 - 20 μm 이고 생성된 중합체의 입자크기는 약 200 - 400 μm 이다. 특히 기상중합반응에서 생성된 중합체를 조립(pelletizing) 하지 않고 직접 사용할 수 있도록 중합체의 입자크기가 크고 (약 5 mm), 입자분포가 매우 좁은 중합체의 생성을 가능하게 하는 양호한 촉매의 개발은 매우 중요하다.[4,5]

사용하는 촉매의 입자가 균일하면서 활성이 극히 우수한 촉매가 상술한 문제점 해결의 첩경일 것이다. 현재 담지촉매의 제조시 공업적으로 주로 사용하고 있는 공분쇄법으로는 촉매의 입자를 균일 또는 제어하는데 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 MgCl_2 담체 제조시 재침전법을 통해 균일한 촉매입자를 제조하고 MgCl_2 를 다공성구조로 개량시키는 기술을 개발하여 활성을 높이는 방향을 모색하고자 했다.

제 2 절 프로필렌 중합촉매의 설계 및 제조

1. 서 론

침전법에 의한 $MgCl_2$ 담지형 Z-N 촉매를 제조하였다. 침전방법 및 전자공여체의 종류에 따라 여러가지 촉매를 제조하고 그 촉매의 중합성능, 반응 kinetics 및 분석을 통해 그 특성을 규명코져 하였다.

2. 실험

가. 실험 재료

Monomer인 propylene은 (주) 대한유화에서 입수하였으며 N_2 가스는 순도 99.999%의 공업용을 사용했다. 이들은 Alltech Associate 사 제품의 moisture trap과 oxygen trap을 통과시켜 수분과 산소를 제거시켰다.

Table 4.2 Reagents for Experiment

Reagent	Usage	Manufacturer
$TiCl_4$	Catalyst	Aldrich Chem. CO., USA
anh.- $MgCl_2$	Support	Aldrich Chem. CO., USA
$SiCl_4$	crystallization agent	Fluka AG, West Germany
n-Decane	diluent	Aldrich Chem. CO., USA
2-Ethyl-1-hexanol	solution agent	Aldrich Chem. CO., USA
Ethyl Benzoate	Lewis Base	Aldrich Chem. CO., USA
2,2,6,6-Tetramethyl piperidine	Lewis Base	Aldrich Chem. CO., USA
Methyl-p-toluate	Lewis Base	Aldrich Chem. CO., USA
$AlEt_3$	cocatalyst	Aldrich Chem. CO., USA

실험에 사용한 각종 시약은 Table 4.2 에 수록하였으며 soxhlet 추출용 n-Heptane (Kanto Chem CO., Japan)과 Methanol (Duksan Pharm. CO., KOREA)은 정제하지 않고 사용하였다. 용매인 n-Hexane (Duksan Pharm. CO., KOREA)은 Na 금속을 넣고 column distillation 장치로 24시간 정도 환류시켜 정제한 후 다시 5A molecular sieve column 을 통과시켜 촉매제조와 증합에 사용하였다. 각종 시약과 촉매를 다룰때에는 N₂ 분위기 하에서 주사기와 glove box를 활용하였다.

나. 촉매 제조

1) 제결정법 [6]

냉각기를 부착한 4구 초자반응기(500ml)에 4.76g의 an_h-MgCl₂, decane 30ml 그리고 23.45ml의 2-Ethyl-1-hexanol을 넣고 130 °C로 가열하여 용해시킨다. 이 용액을 0 °C로 온도 조절하고 경우에 따라서 Lewis base(LB)를 적당량 첨가하여 약 30분정도 50ml의 SiCl₄를 방울씩 주입한 후 60 °C로 온도를 올려 2시간 동안 반응시킨다. 반응 생성물을 여과하고 n-Hexane으로 5-6회 세척한 다음 진공 건조시켜 담체를 얻는다. 다시 4구 반응기에 넣고 100ml TiCl₄를 첨가하여 80 °C에서 2시간동안 반응시킨후 위와 같이 여과 세척하여 상온에서 2시간 진공 건조시킨다. 이렇게 하여 제조된 촉매는 n-Hexane으로 희석하여 반응에 사용하거나 혹은 Glove box 내에서 보관하여 다른 실험에 사용하였다.

2) Ball 분쇄법

9.522g의 MgCl₂ 와 5g EB (0.33 EB/Mg 몰비)를 직경 15mm의 ball 5개와 1.2mm의 ball 3개가 들어있는 45ml 용량의 pot 에 넣고 이를 Planetary Ball

Mill (Fritsch사 제품)에 장착하여 5시간 동안 분쇄시켰다. 분쇄 생성물 적당량을 4구 반응기로 옮기고 재 결정때와 마찬가지로 방법으로 $TiCl_4$ 로 함침시키고 여과, 건조하여 촉매를 제조하였다.

다. Characterization

촉매의 Ti 함량은 비색법(Colorimetric method)[7] 으로 측정하였고, 전자주계(Lewis base)와 2BH는 Gas Chromatography에 의해 측정되었다. 담체와 촉매 제조 단계에서 LB와 다른 성분과의 complex 형성 여부는 IR을 통해 확인하였고 표면적과 결정구조의 변화는 BET법 (Area Meter II, Strohlein Instruments 사)과 X-선 회절분석(Rigaku CN-2155D2)을 통하여 조사하였다.

라. 중 합 방 법

Fig 4.2에서 중합실험을 위한 장치의 간략도를 보여준다. 1000ml 초자 반응기와 600ml 고압 반응기를 동시에 사용할 수 있도록 설계하였으며 본 실험에서는 slurry 상의 상압중합을 위해 초자 반응기를 사용하였다. 수분과 산소의 제거를 위해 쓰인 trap에는 재생 시스템을 갖추어 수시로 용이하게 재생시킬 수 있도록 하였다. 용매는 용매 주입장치를 통하여 직접 반응기로 주입이 가능하게 하였으며 촉매 및 공촉매는 반응기에 부착된 septum을 통하여 주사기로 주입하였다.

N_2 가스로 완전히 배기된 1000ml 4구 초자 반응기에 200ml의 n-Hexane을 넣고 50 °C로 온도 조절된 수조에 반응기를 장착하여 상압에서 propylene 가스로 포화시킨 후 공촉매인 $AlEt_3$ 와 외부 LB 그리고 촉매를 주입하는

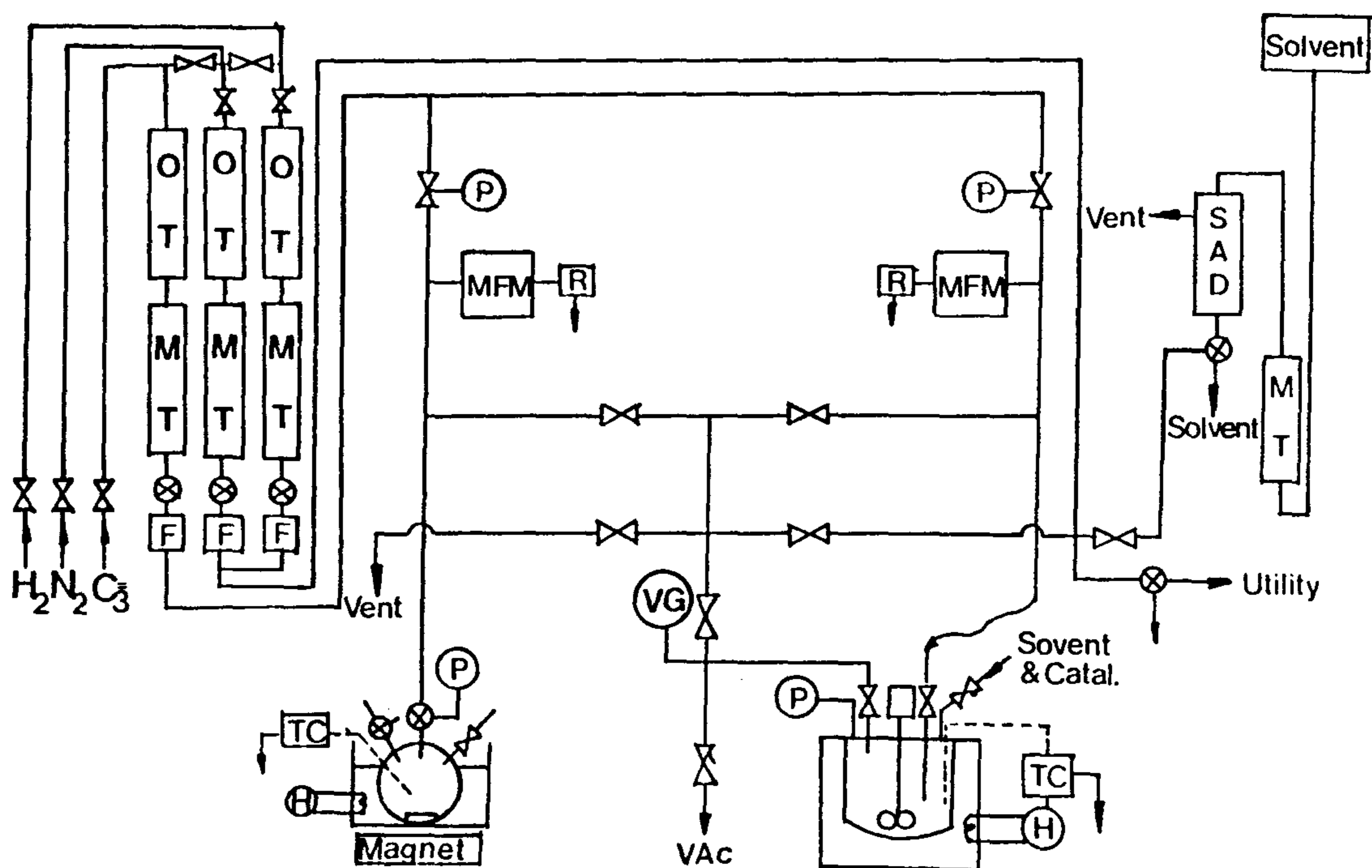


Fig. 4.2 Schematic diagram of polymerization system; OT:Oxygen trap, MT:Moisture trap, MFM:Mass flow meter, SAD:Solvent addition device, P:pressure regulator, VG:Vacuum gauge, F:Inlet filter, TC:Temperature controller, R:Recorder

순서로 중합을 개시하였다. 순간반응 속도는 mass flow meter로부터 propylene의 소모량을 읽어 A/D converter를 거쳐 computer로 데이터를 받았다. 원 하는 시간동안 중합시킨 후 30ml의 methanol로 반응을 중지시키고 다량의 methanol로서 생성된 중합체를 침전시킨 다음 여과와 동시에 methanol로 수회 세척하여 60 °C에서 6시간 동안 진공 건조시켰다.

고압반응은 600ml Autoclave(Parr 사)에 200ml의 헥산을 넣고 7atm, 50°C에서 1시간 중합반응을 수행했다.

이렇게 하여 얻은 중합체의 일부를 끓는 n-Heptane 으로 15시간 동안 soxhlet 추출한 후 잔량을 60 °C에서 6시간 동안 진공 건조하여 얻는다.

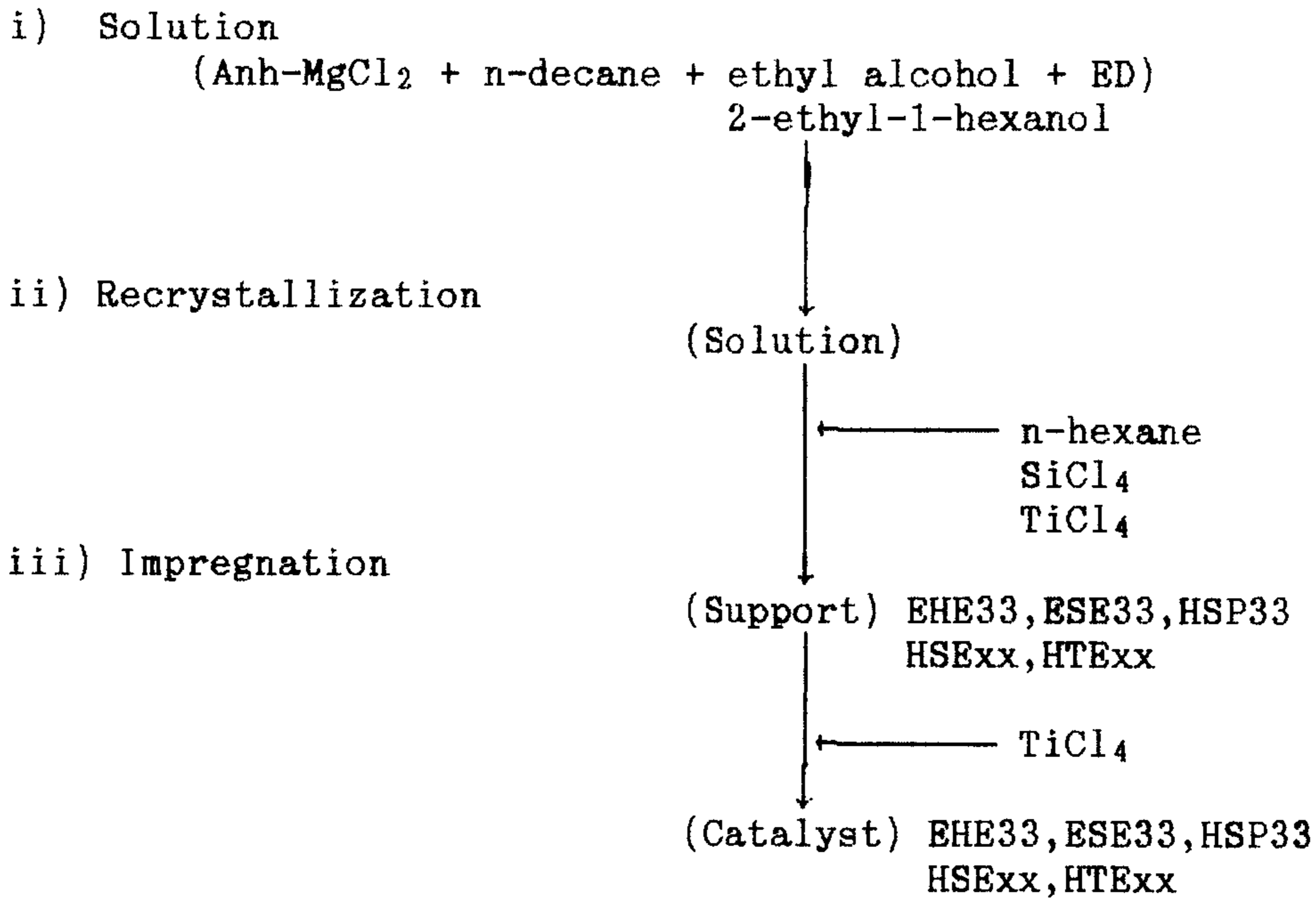
산화방지제로서 kg당 2g의 Irganox (3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy phenyl)-propionate) 를 첨가한 decalin (Janssen Chimica, Holland) 50ml에 0.05g의 중합체를 녹인 후 135 °C에서 Ubbelode 형의 점도계를 사용하여 One-Point Intrinsic Viscosity 방법으로 절대점도 ($[\eta]$)를 구하였다. 다음 Parrini[8] 의 상관식에 의해 수 평균 분자량 (\bar{M}_n)을 구할 수 있었다.[9]

$$[\eta] = 0.917 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.80}$$

중합체의 형상은 Hitachi사의 Scanning Electron Microscopy로 진공하에서 금 도금된 시편을 3000배의 배율로 확대하여 중합체의 형상을 관찰하였다.

3. 중합촉매의 제조 및 성능비교

침전법에 의한 $MgCl_2$ 담지형 Z-N 촉매의 제조과정을 간략하게 요약하면 아래와 같다.



침전방법 및 전자공여체의 종류에 따라 각종 촉매를 제조하여 Fig. 4.2에 나타난 고압 및 상압 반응기에서 각각 프로필렌의 중합을 행한 결과를 Table 4.3과 4.4에 요약하였다. 이때 각 단계별 제조기술은 촉매의 활성과 선택성을 검토하면서 지난 3년간의 연구기간을 통하여 개선되어 왔다.

Table 4.3에 나타난 바와 같이 침전법에 의해 제조된 촉매중에는 Solving agent 로 2-Ethyl-1-hexanol 과 결정화제로 $SiCl_4$ 를 사용하여 제조된 HS 와 HSE33 촉매가 가장 우수한 중합성능을 나타냄을 알 수 있다. Table 4.4 는 상압에서 여러가지 촉매의 성능을 비교하였는데, 본 연구에서 제조된 촉매, HSE33은 상업용 촉매에 비교하여 중합활성은 더 높게 나타났고, 입체규칙성은 약간 낮으나 입체규칙성을 95%로 향상시키기위해 외부 LB를 첨가하면 활성이

약간 저하되어도 상업용 촉매와 버금가는 촉매임을 알 수 있다.

HSE33 촉매를 사용하여 반응변수에 따른 영향이 Fig. 4.3에 보여진다. 온도 50 °C, 그리고 Al/Ti 몰비로 50 에서 활성이 가장 높게 나타났다. Fig. 4.4는 HTE33촉매로 부터 제조된 PP의 FT-IR 스펙트럼을 보여주는데, 문헌에 보고된 전형적인 PP의 특성 peak와 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 4.3 Performances of different catalysts for propylene polymerization at high pressure

Run#	Catalyst	Ti-contents (wt%)	Surface area(m/g)	Activity (a)	(b)	I.I. (wt%)	Mnx10 ⁻⁵
1	EHE33	1.56	<10(13)	2.74	42	64.9	-
2	ESE33	2.24	34(52)	3.08	69	93.1	-
3	HTE33	4.0	54(34)	3.34	134	93.5	3.10
4	HSE33-2	2.04	88(145)	6.54	133	93.5	-
5	HSE33-3	1.7	125(11)	9.45	160	92.0	5.95
6	HS-2	4.0	91(3)	3.96	158	85.0	9.02
7	HSP33-2	7.4	43(24)	1.68	84	89.3	8.75
8	HSD33-1	4.0	2(3)	2.92	190	90.4	6.19
9	BME33-2	4.4	9(6)	4.4	115	92.1	6.44

(1) 50°C, 7 atm P_{c3}, Ti=0.5x10⁻³ g-Ti, Al/Ti=50, MPT/Al=0.05, 200ml n-hexane for run#1-4 and Al/Ti=100, TMPip/Al=0.05 for run#5-9

(2) (#); #=surface area of support

(3) (a)=Kg-PP/g-Ti hr atm, (b)=g-PP/g-cat hr atm

Table 4.4 Performances of different catalysts for propylene polymerization at low pressure

Run#	Catalyst	Activity (Kg-PP/g-Ti hr atm)	I.I. (wt %)
1	TiCl ₃ /Et ₃ Al	0.1	90.0
2	Solvay catalyst	0.6	95
3	MgCl ₂ /TiCl ₃ /EB/Et ₃ Al	20	92 - 94
4	A CO. (TiCl ₃ ¹ / ₃ AlCl ₃)	0.4	80.0
5	B CO. (MgCl ₂ -supported)	20.0	95
6	HSE17-5	32.2	79.3
6	HSE33-6	24.6	88.4
7	HTE33-2	33.1	59.8
8	BME08-1	13.4	-

(1) 50°C, 0.78atm P_{c3}, Catalyst=0.05g, Al/Ti=30, 100ml n-hexane

(2) Run#1-3; data quoted from various patents

(3) Run#4-8; exp. data from our lab.

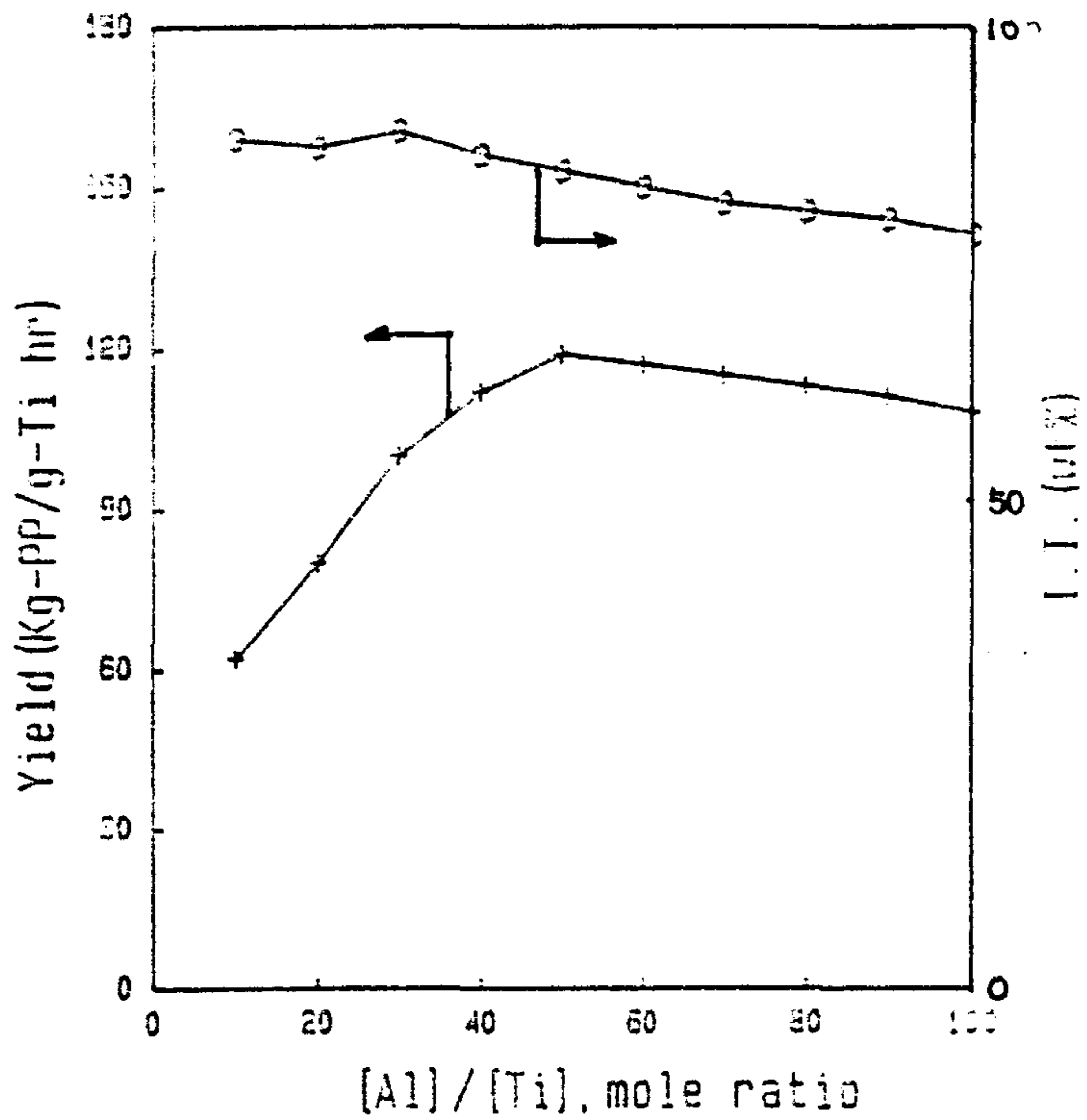
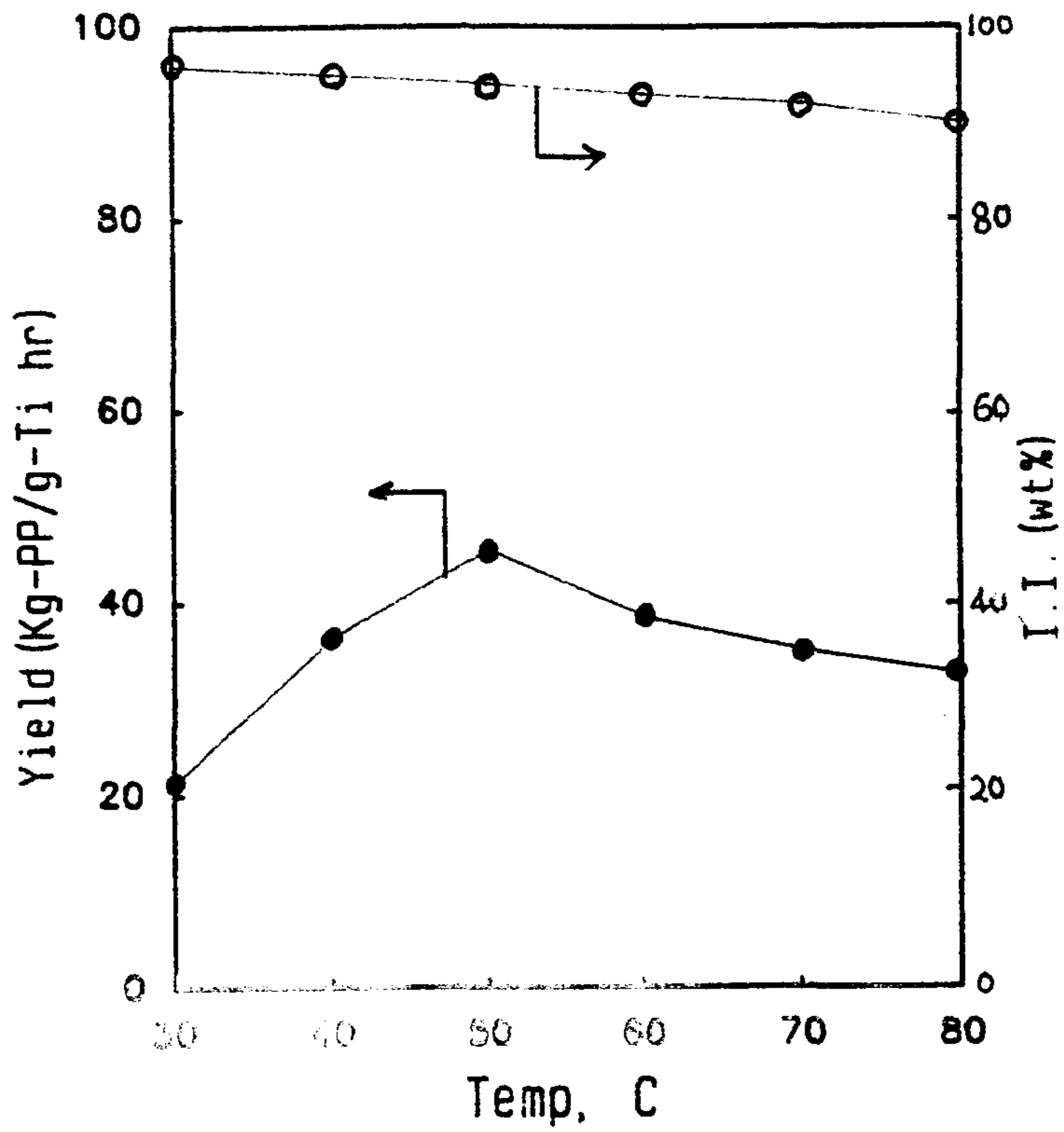


Fig. 4.3 Effect of temperature and [Al]/[Ti] mole ratio on the catalyst yield and the isotacticity of the polymer with cat. HSE33 at 7atm Pc_3 and 200ml n-hexane

DOPREP
MICHELSON SERIES

CHEMICAL: HYDROLYTIC
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : 0000 17, 1999
Time : 15hr-14min-09sec

Description: pp

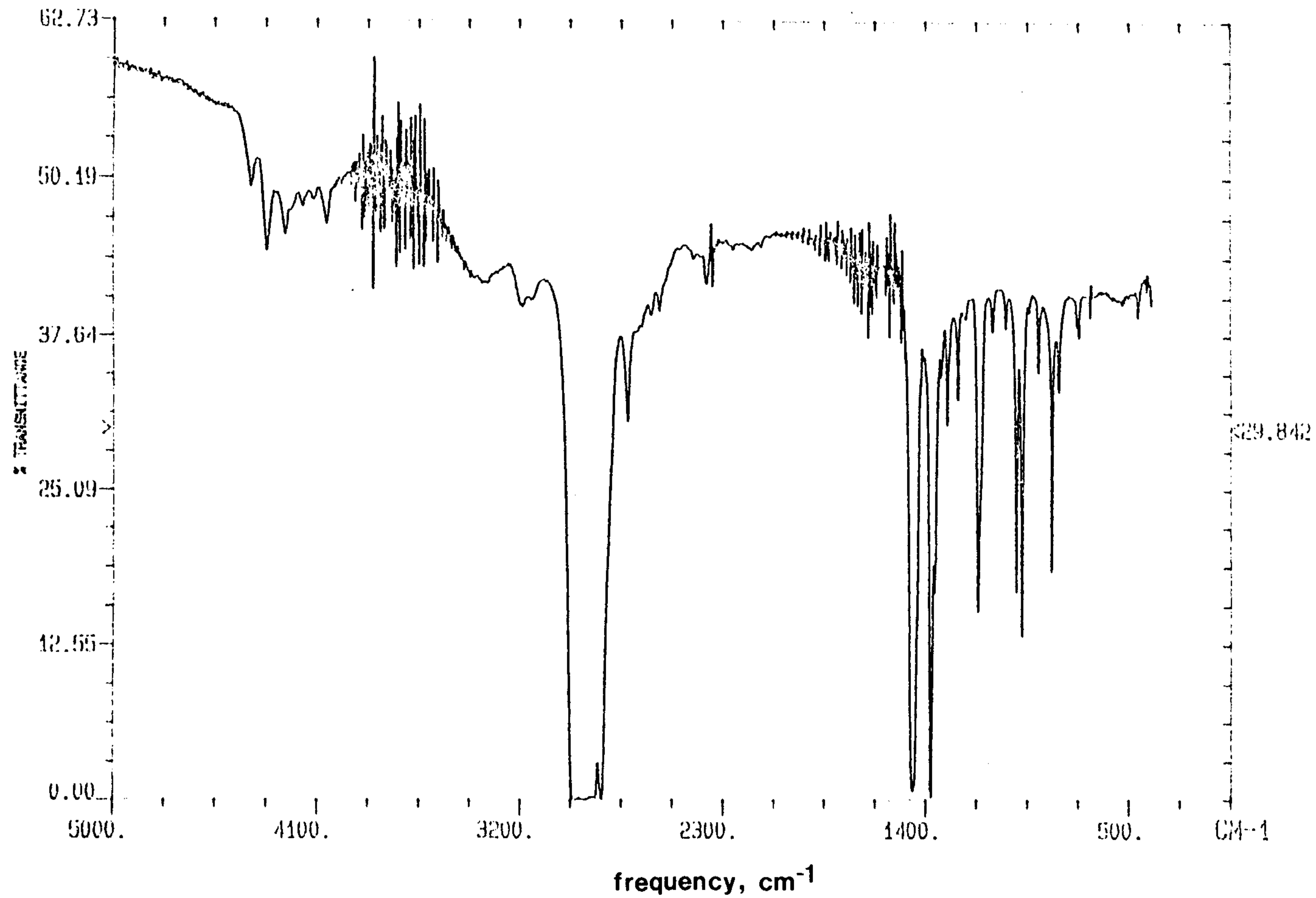


Fig. 4.4 IR spectrum of the polypropylene produced with cat. HTE33

제 3 절 $MgCl_2$ 담지촉매의 성능에 대한 Lewis base의 영향

1. 개 요

그동안 많은 polyolefin 제조사와 연구가들의 노력으로 분쇄법에 의한 담지형 촉매는 초기 $TiCl_3$ 촉매에 비해 활성 및 IPP 생성율이 현저하게 향상되었고, 그 구조와 작용 메카니즘이 상당히 밝혀지게 되었다. 그러나 중합 메카니즘, 촉매 활성점의 구조, 중합 kinetics 등에 미치는 촉매조성의 영향, 반응조건이 중합물성에 주는 영향등에는 아직도 근본적인 의문점이 남아 있는 실정이다. 특히 Lewis base 를 사용함으로써 이것이 촉매형성시에 하는 역할과 공촉매와 함께 사용될때 어떻게 작용하는가에 관해 많은 연구결과가 발표되었으나, 사용하는 Lewis base 의 종류나 용도에 따라서 그 작용이 상당히 다를 것이므로 보다 잘 이해되어야 할 부분으로 남아있다.

근래에는 생성된 중합체의 조립(pelletizing)공정이 불필요하도록 중합체의 균일한 물성과 입자의 크기와 분포까지도 문제가 되고 있는데, 분쇄법에 의해 제조되는 촉매로는 한계가 있다고 본다. 따라서 균일한 입자의 분포를 갖는 다공성의 구형 중합체를 제조하려는 목적으로, $MgCl_2$ 의 재결정이나 화학전환법에 의한 촉매의 제조법에 많은 관심이 모아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 아직 많이 알려지지 않은 재결정법으로 처리한 담체를 사용하여 다른 종류의 Lewis base 를 첨가한 촉매를 제조하고 촉매성분중에 포함된 내부 Lewis base 와 Al-alkyl 과 함께 작용하는 외부 Lewis base 가 촉매의 구조와 중합활성 그리고 중합체의 입체규칙성과 형상에 미치는 영향을 중합 kinetics 와 촉매 및 중합체 분석을 통하여 조사하고 분쇄법에 의해 제조된 촉매와 비교 검토하고자 했다.

2. 내부 Lewis Base 의 영향

가. Lewis base의 분석 및 표면적

Table 4.5는 담체와 촉매에서 Lewis base 와 BET 표면적의 데이터를 보여준다. $MgCl_2$ 를 용해시키는데 사용되는 2E1H이 침전된 담체에 상당량 잔존함을 알 수 있다. 이는 2E1H이 재결정화제인 $SiCl_4$ 와 완전히 반응하지 않았음을 의미한다. 그러나 $TiCl_4$ 를 담지시키면 반응에 의하여 완전히 제거된다. BB는 담체 HSE와 BME에는 남아있었지만, TMPip는 담체 HSP에 잔존하지 않았다. 이는 TMPip는 $SiCl_4$ 에 의해 분해되었을 가능성을 보이는 것으로 TMPip는 내부 Lewis base로서는 적당치 않음을 나타낸다. 따라서, TMPip을 첨가하여 제조한 촉매 HSP는 촉매구조면에서 Lewis base를 첨가하지 않은 촉매 HS와 더 유사할 것으로 기대된다.

담체 HSE는 다른 침전된 담체(HS, HSP)와 분쇄한 담체(BME)에 비해 표면적이 더 크고, 입자가 더 균일하며, free-flowing 하였다. 재결정 처리하면 $MgCl_2$ 담체의 입자가 microcrystallite 로 구성되어, microcrystalline interstices에 존재하는 Lewis base의 역할은 microcrystallite의 aggregation을 방지하고, 기공의 형성을 도모하기 때문에 표면적을 증가시키는 것으로 판단 된다. 이러한 관점으로 부터 촉매 HSE 가 가장 활성이 클것으로 기대된다. 침전된 담체를 $TiCl_4$ 로 처리하면 대부분의 2E1H과 약간의 EB가 제거되고, 표면적이 증가된다.

Table 4.5 Electron donor analysis and BET surface area

Sup.	2E1H (wt%)	ED (wt%)	BET area (m ² /g)	Cat.	Ti (wt%)	2E1H (wt%)	ED (wt%)	BET area (m ² /g)
HS	26.2	-	13	HS	4.0	0	-	91
HSP	22.3	0	24	HSP	7.4	0	0	43
HSE	10.5	28.0	81	HSE	1.7	0	18.0	151
BME	-	34.2	6	BME	4.4	-	27.1	9

나. 촉매의 활성과 중합체의 입체규칙성

Table 4.6은 내부 Lewis base가 촉매의 활성, 중합체의 입체규칙성 및 분자량에 미치는 영향을 보여준다. 칩전처리한 촉매 HSE의 활성이 가장 높게 나타났다. 내부 Lewis base는 분자량을 감소시키고, 외부 Lewis base는 분자량을 증가시킨다. 분자의 크기가 더 큰 Lewis base인, TMPip로 제조된 촉매 HSP가 활성은 낮을지라도, 입체규칙성은 더 클 것으로 기대되었다. 그러나 입체규칙성까지도 가장 낮은 결과를 보였다. 이는 TMPip가 HSP 담체의 제조과정에서 재결정화제에 의하여 분해되어, 제역할을 하지 못했기 때문으로 생각된다. 그러나 외부 Lewis base로서 TMPip는 EB나 MPT에 비해 활성의 감소가 적으면서도, 입체규칙성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있었다.

Kinetic 분자량법이 활성자리의 농도와 중합속도상수를 구하는데 사용되었다. short time 중합의 결과가 Table 4.7에 보여진다. 촉매 HSE가 다른 촉매에 비해 활성이 높은 것은 활성점의 수가 많을 뿐만 아니라 속도상수가 크기 때문으로 사료된다.

Table 4.6 Performances of different catalysts for propylene polymerization ^a

Ti-content Cat. (wt%)	no Ext. LB			TMPip/Al=0.05		
	Activity ^b	I.I. (wt%)	M _n x10 ⁻⁵	Activity ^b	I.I. (wt%)	M _n x10 ⁻⁵
HS 4.0	4.7(188)	71.4	7.8	4.0(160)	85.0	9.0
HSP 7.4	1.5(111)	64.8	7.4	1.2(89)	89.3	8.8
HSE 1.7	13.7(233)	76.0	4.5	9.5(162)	92.0	6.0
BME 4.4	4.1(180)	74.0	5.1	2.8(123)	92.1	6.4

^a 50°C, 7 atm Pc₃, Ti=0.5x10⁻³g-Ti, Al/Ti=50, 200ml n-hexane, 1hr
^b Activity=Kg-PP/g-Ti·hr·atm(g-PP/g-cat·hr·atm)

Table 4.7 Kinetic parameters of propylene polymerization^a with different catalysts ([M] = 0.33 mol/l)

Catalyst	Fraction	I.I. (wt%)	Polymn rate (mol/mol-Ti·sec) ^b	[C*] (mol%)	k _p (l/mol·sec)
HS	overall		6.2	3.9	482
	iso	60-79	4.7	2.3	619
	ata		1.5	1.6	284
HSP	overall		1.4	1.8	202
	iso	70-73	1.0	1.0	242
	ata		0.4	0.8	151
HSE	overall		12.8	7.2	538
	iso	75-84	10.4	4.3	732
	ata		2.4	2.9	251
BME	overall		3.3	3.0	333
	iso	77-82	2.7	2.1	390
	ata		0.6	0.9	202

^a 50°C, 0.78 atm P_{c3}, Ti = 0.5 mmol/l, Al/Ti=50, 200ml n-Hexane

^b mole of propylene / mole of titanium·sec

다. X-ray 자료와 중합체의 형상

Fig. 4.5는 재결정이나 분쇄를 통해 anhydrous $MgCl_2$ 의 특성 peak가 line broadening 되었음을 보여준다. 본 실험에 사용된 $MgCl_2$ (Aldrich 사)의 구조는 ccp 배열의 $\alpha-TiCl_3$ 의 구조와 유사하다.[10] 재침전법에서 EB는 line broadening을 촉진시킴을 알 수 있다. Fig. 4.6은 $TiCl_4$ 처리 후의 X-ray 회절 양상을 보여준다. $TiCl_4$ 로 처리하면 (110)면의 회절 peak가 상당히 회복된 것으로 판단하건데, $TiCl_4$ 가 주로 (110)면으로 담지되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4.7은 생성된 중합체를 3000배로 확대하여, 그 morphology를 보여준다. 촉매 HS와 HSP에 의해 생성된 중합체는 작은 globule 모양의 구조를 갖는다. 이는 비담지형 촉매에 의해 제조된 중합체의 형상과 유사하다. 촉매 HSB에 의해 제조된 중합체는 적당한 크기의 기공을 갖는 큰 globule 모양의 구조를 갖는 반면 촉매 BME에 의해 제조된 중합체는 찢어지는 형상을 보여준다. 이는 촉매의 구조의 차이점 때문에 나타난 결과로 생각된다. Fig. 4.8는 촉매 HS와 HSP, Fig 4.9는 촉매 HSE와 BME에 의해 생성된 각각의 중합체를 300배 확대한 SEM사진이다. 생성된 중합체의 형상으로 판단하건데, 재결정법으로 제조된 촉매는 거의 균일한 크기의 microcrystallite로 구성되어 있는 반면에, 분쇄법에 의해 제조된 촉매의 형상은 표면적이 작은 형상일 것으로 판단된다.

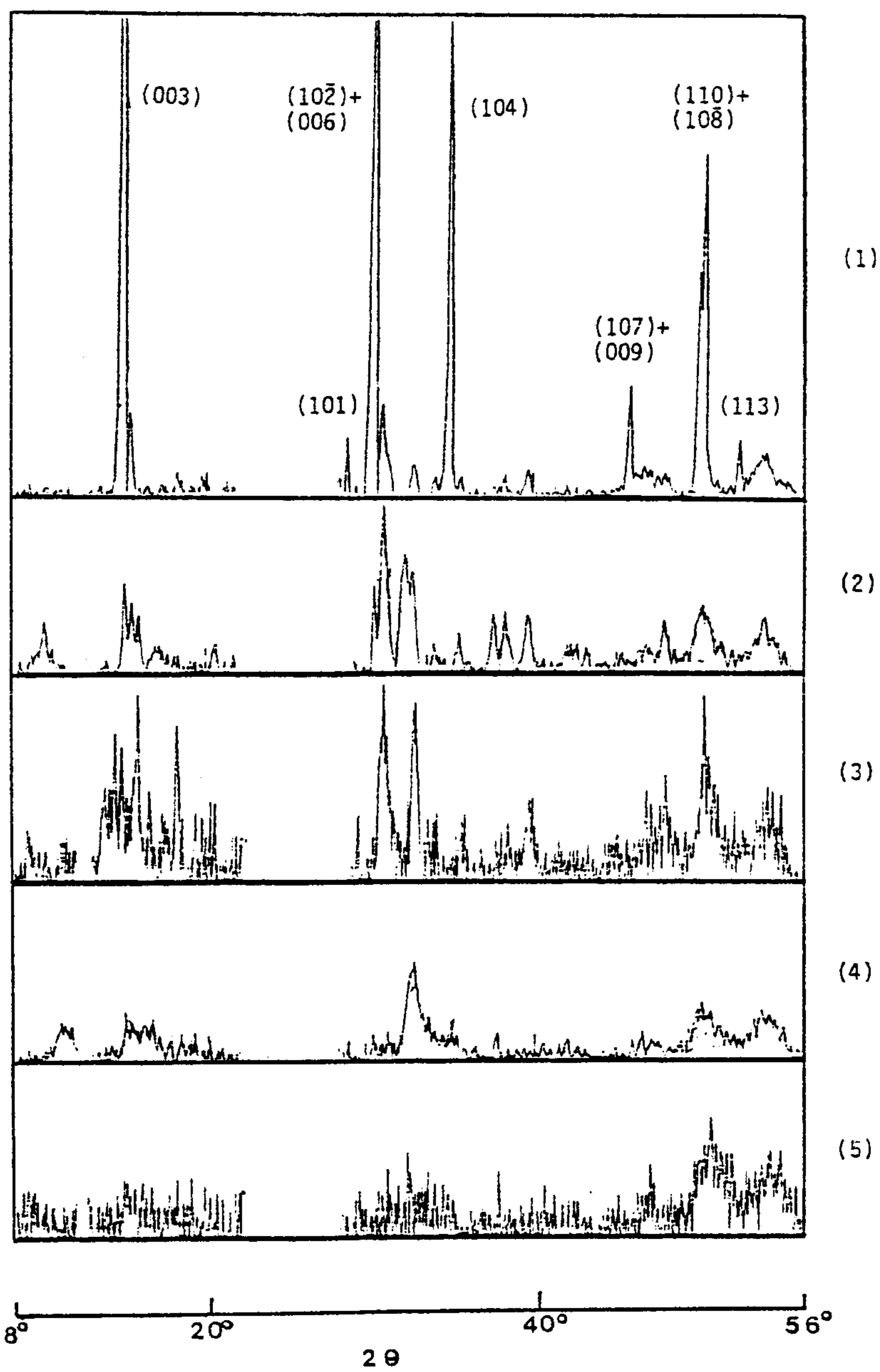


Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of (1) MgCl_2 , the supports (2) HS, (3) HSP, (4) HSE and (5) BME

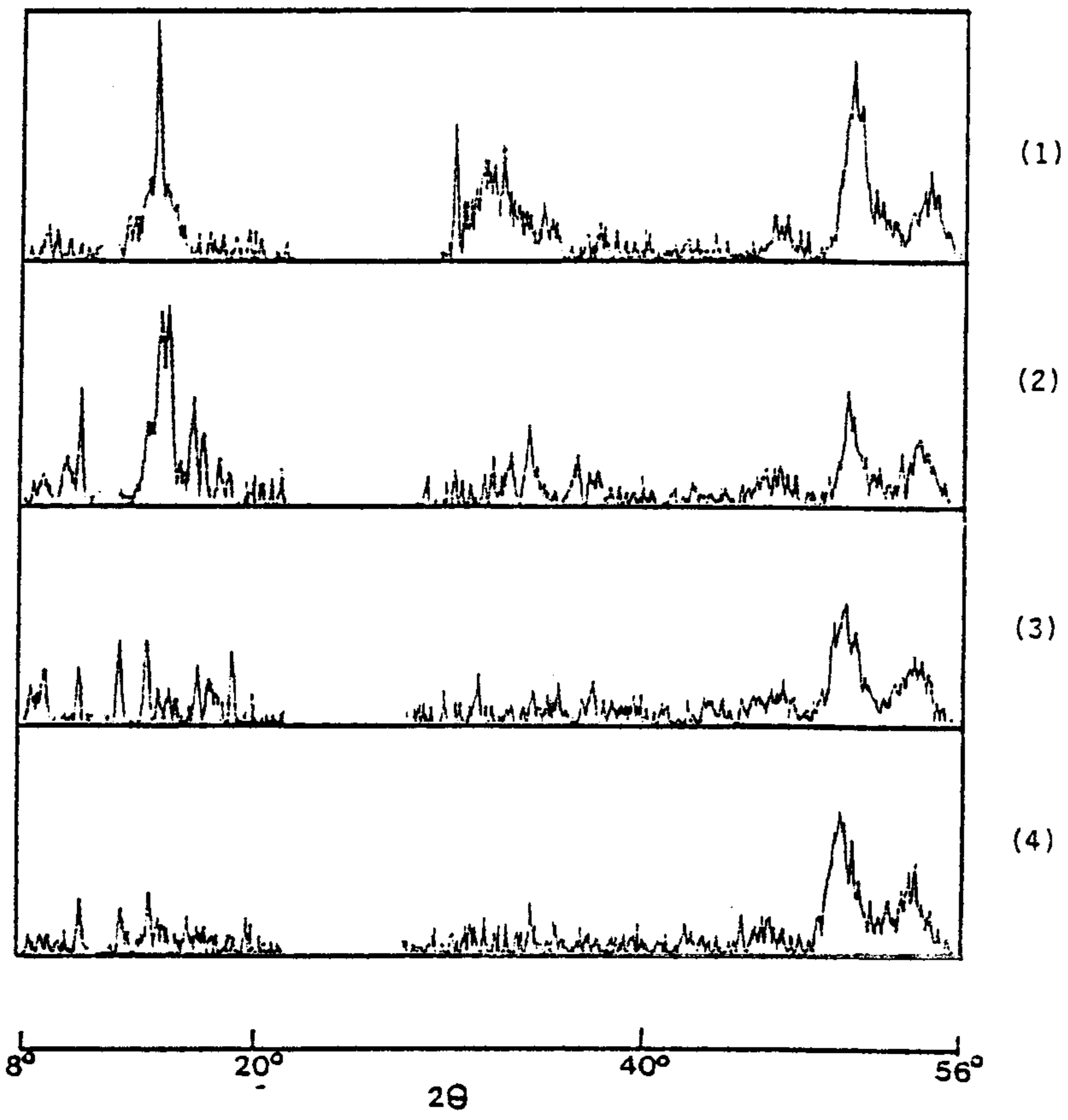
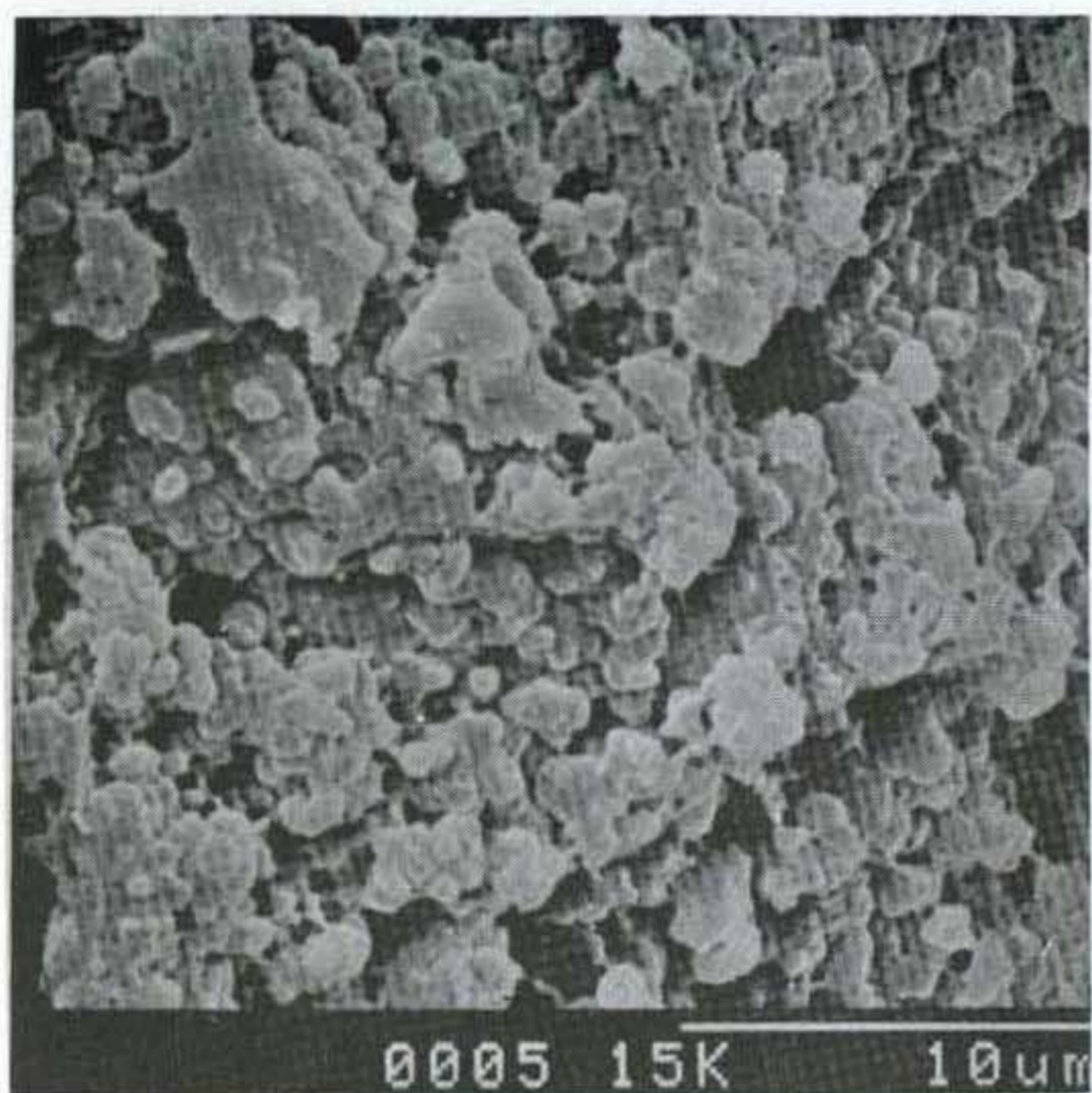
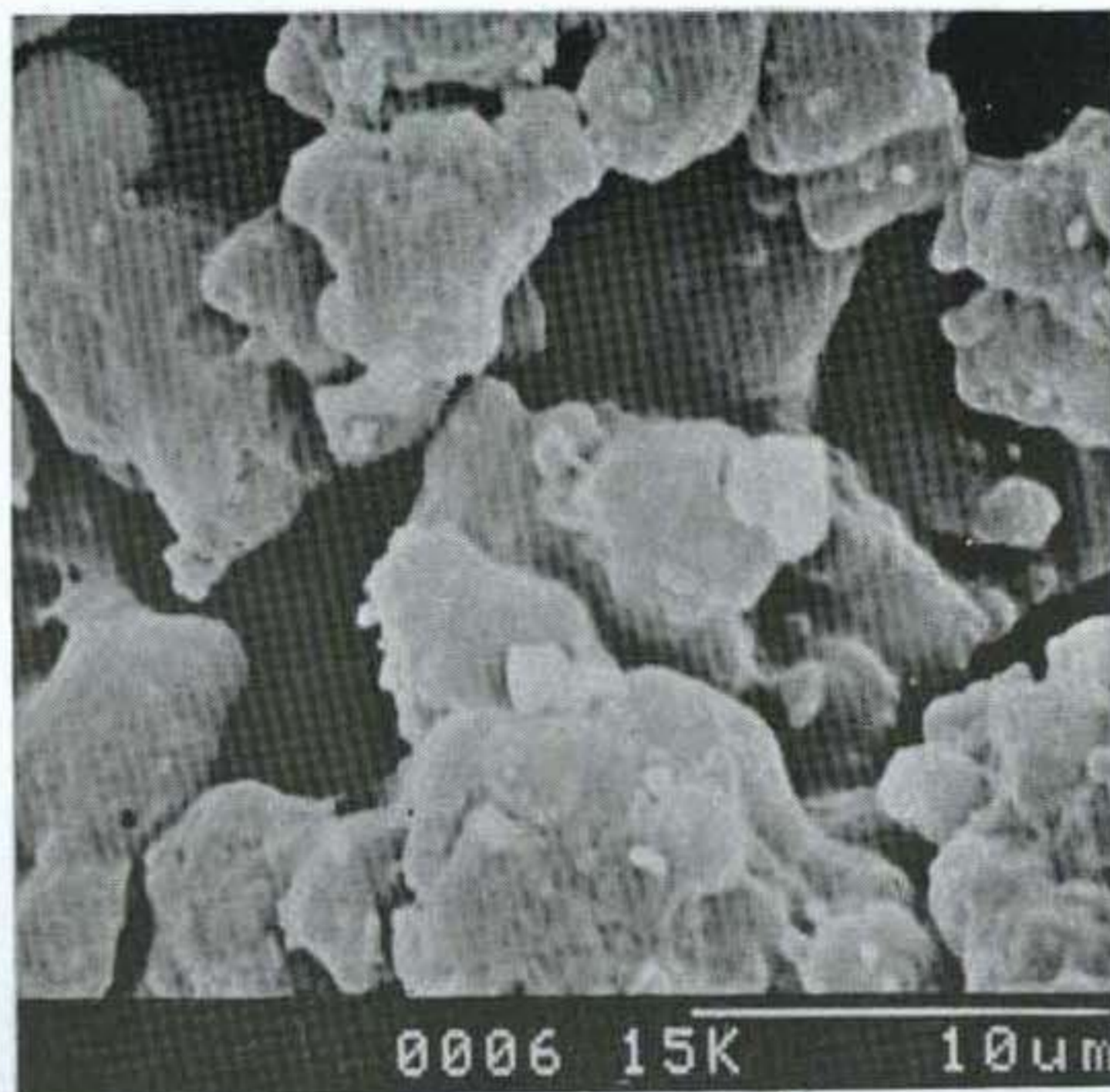


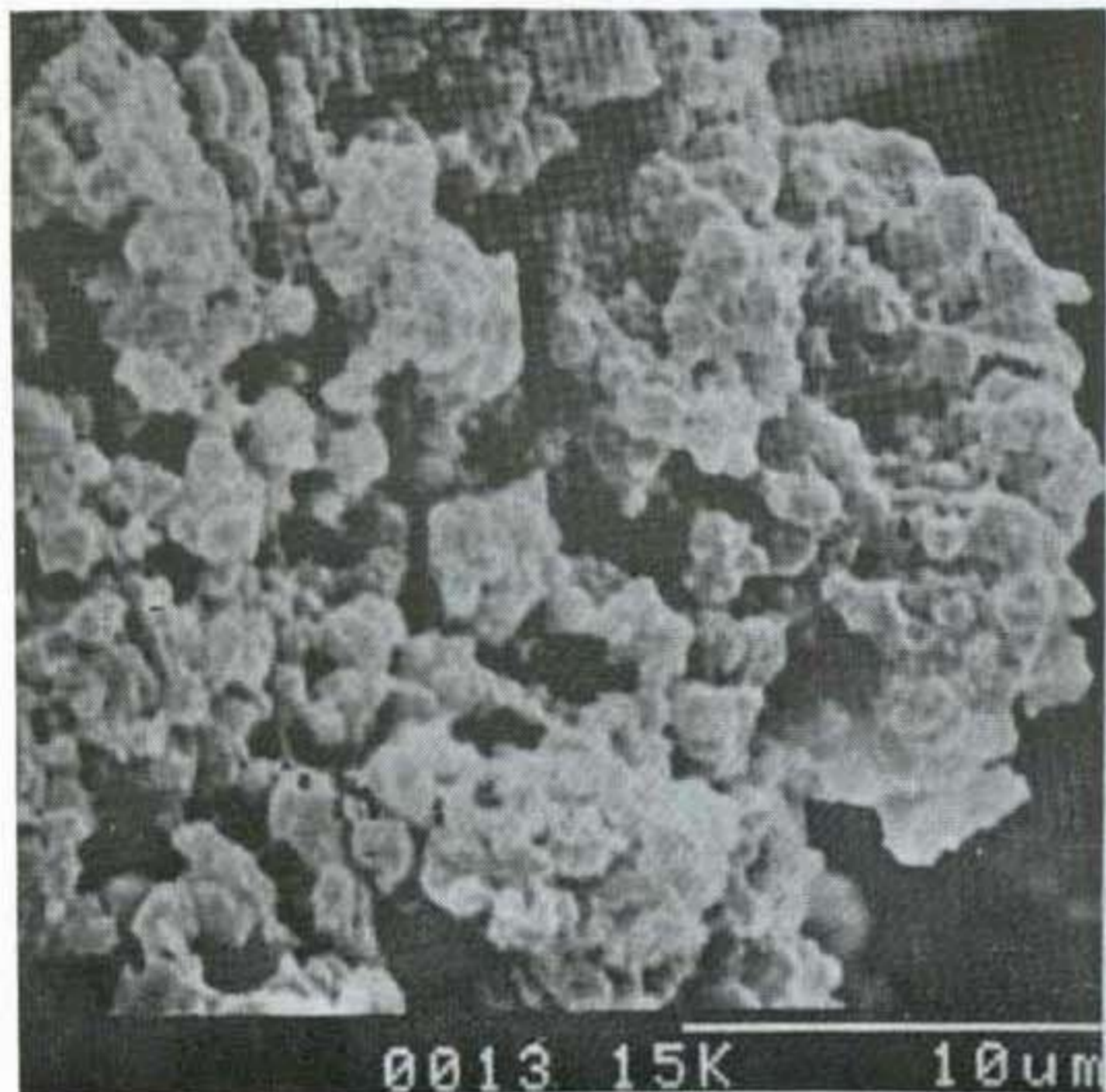
Fig. 4.6 X-ray diffraction patterns of the catalysts (1) HS, (2) HSP, (3) HSE and (4) BME



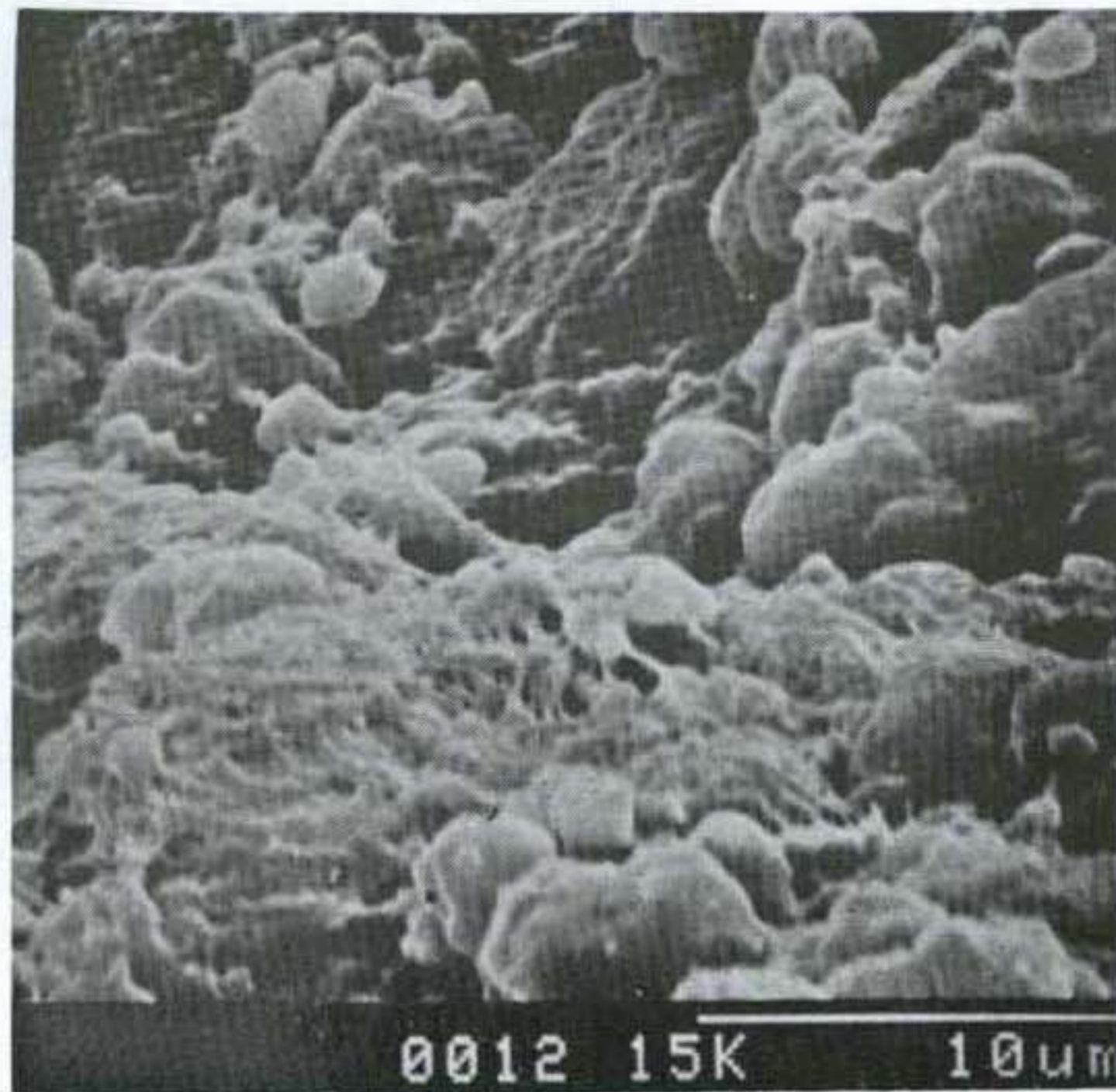
(1)



(2)



(3)



(4)

Fig. 4.7 SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1) HS, (2) HSP, (3) HSE and (4) BME under the same conditions at those in Table 4.5(x 3000)

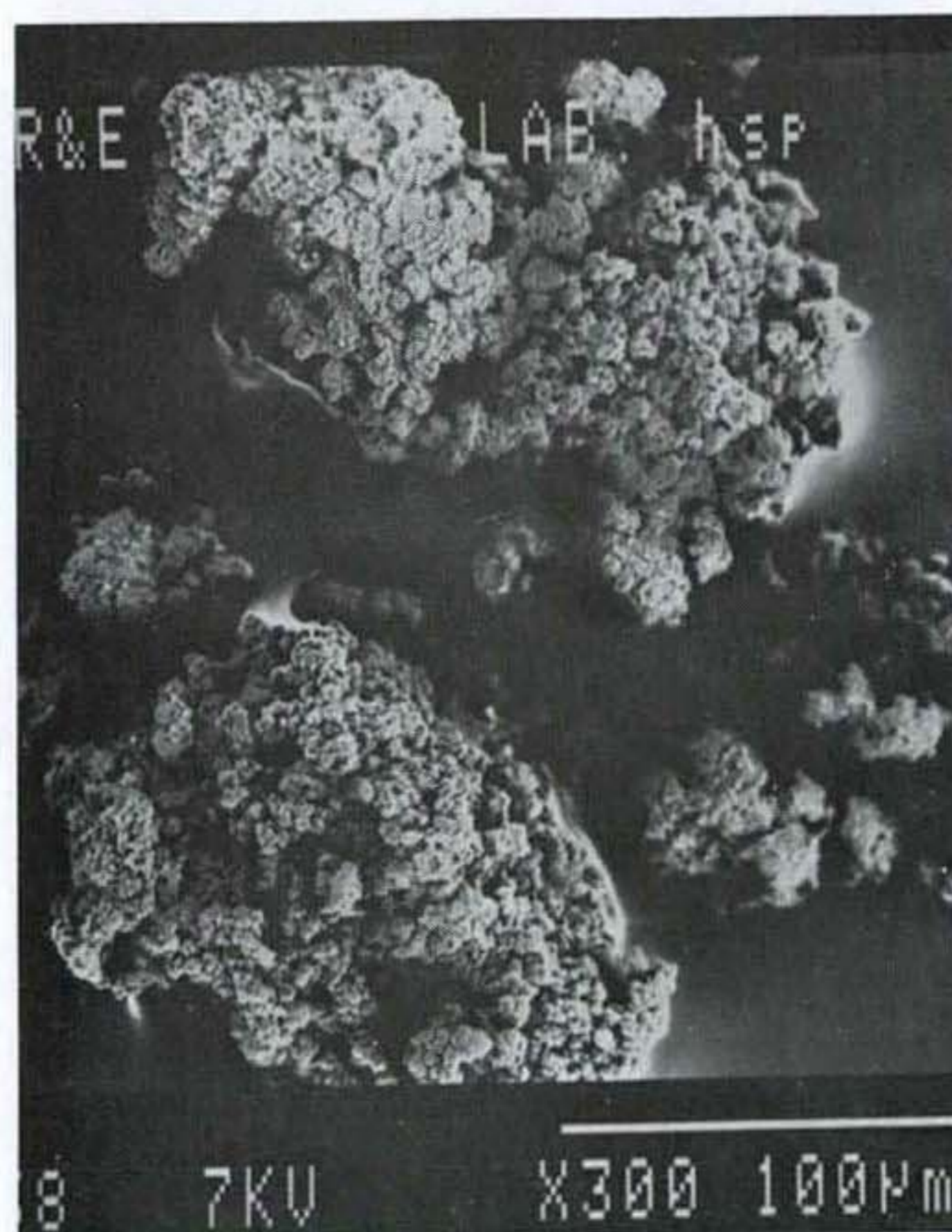
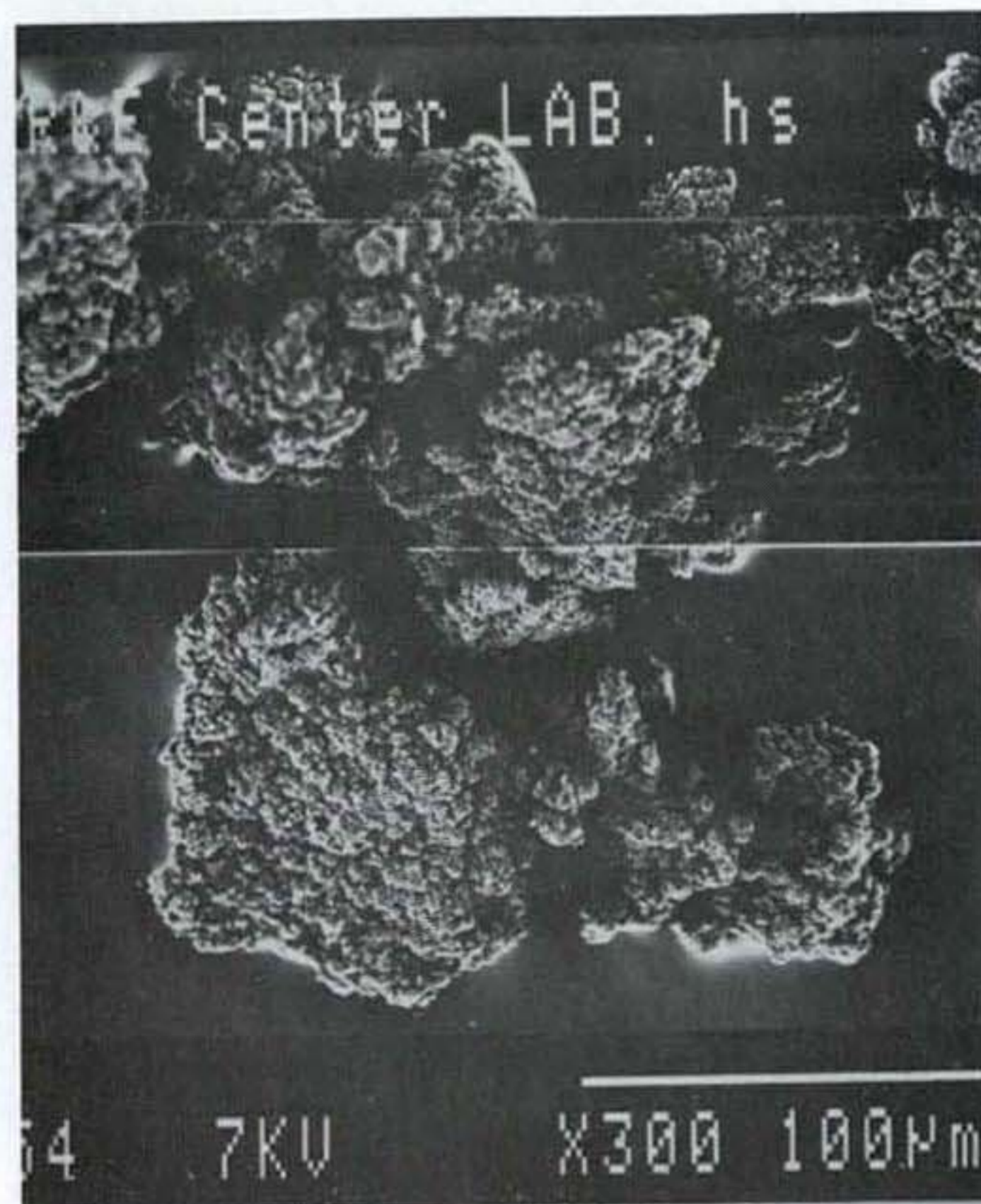


Fig. 4.8 SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1) HS, (2) HSP under the same conditions at those in Table 4.5(x 300)

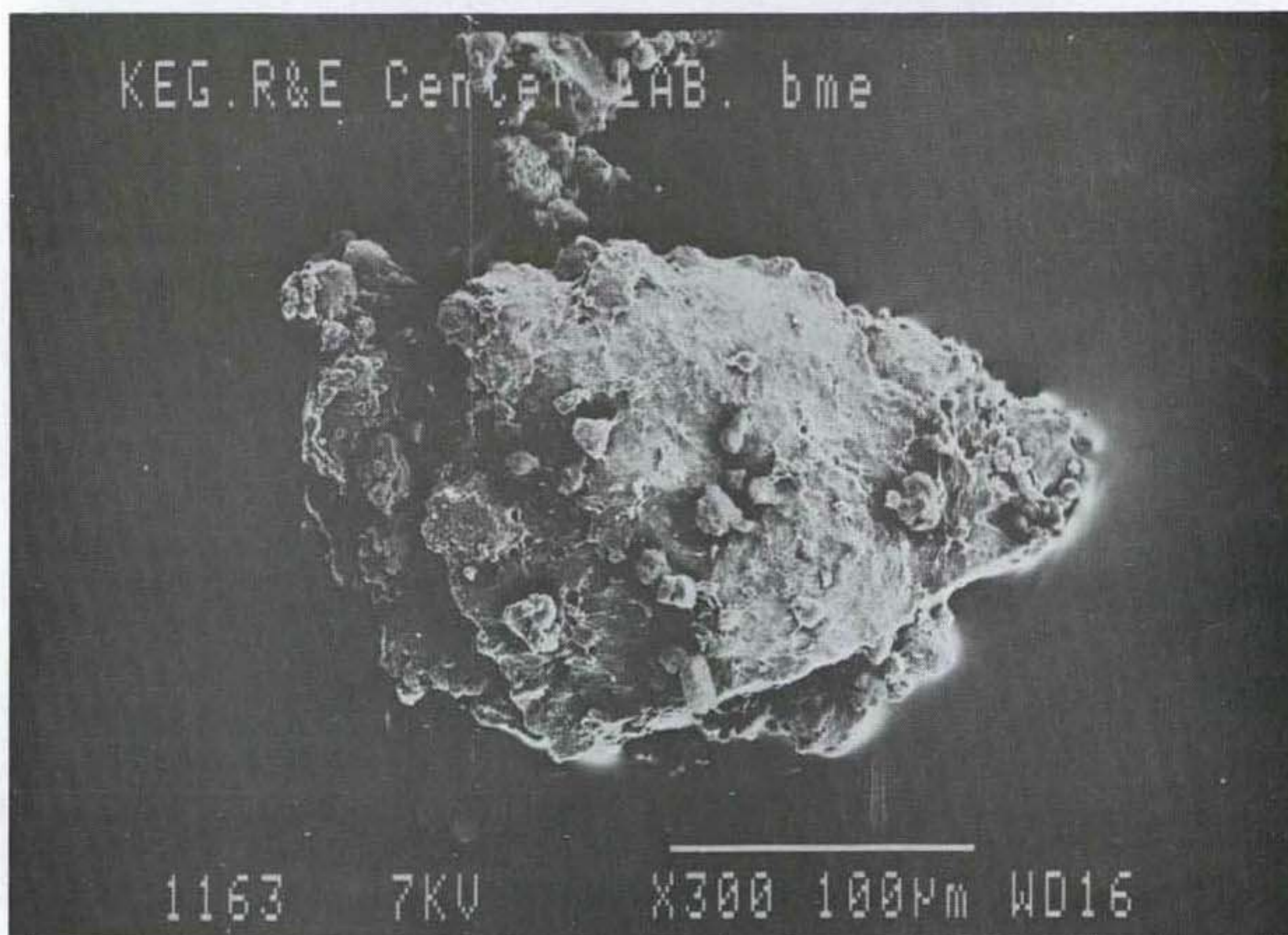
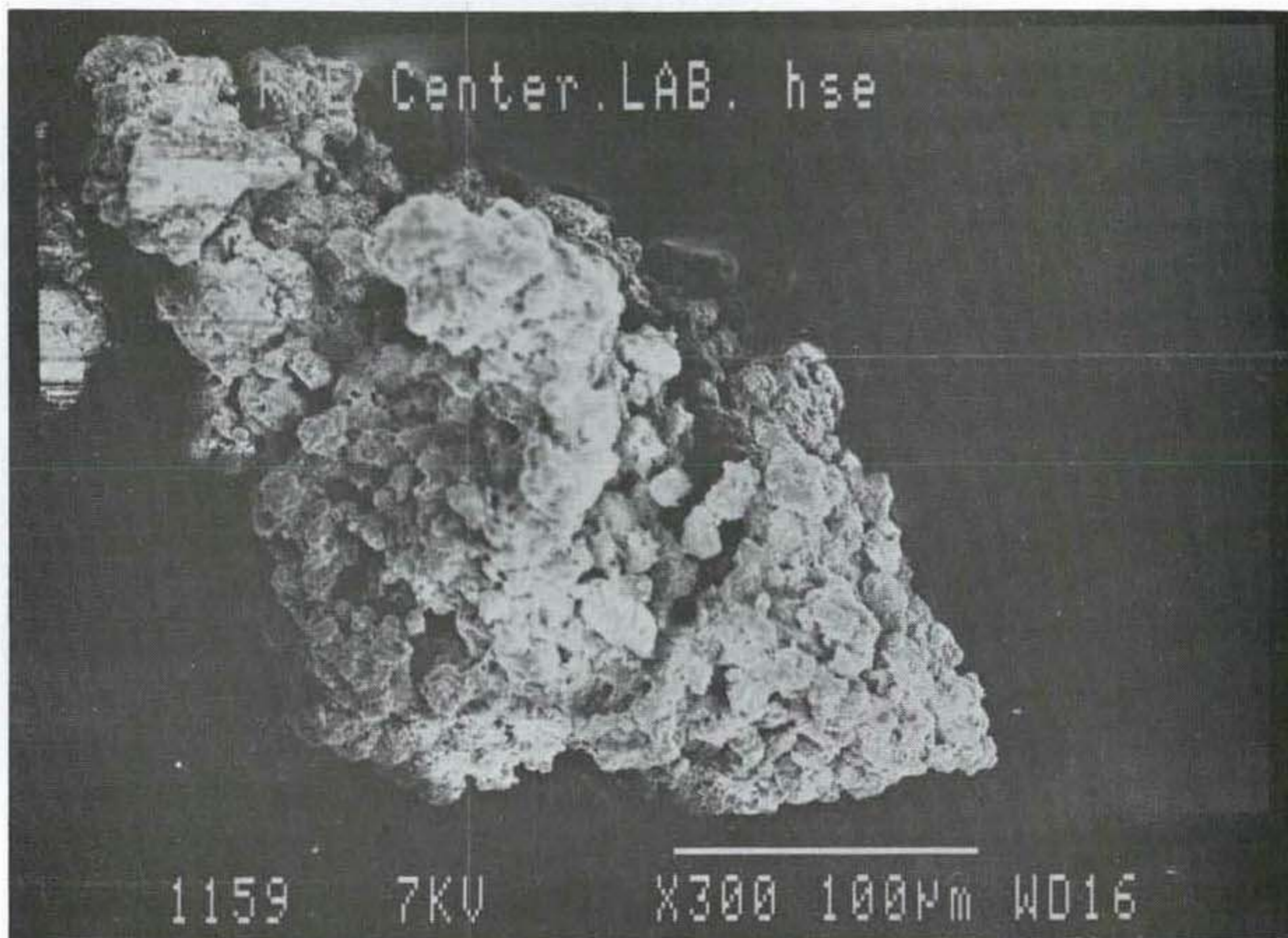


Fig. 4.9 SEM photographs of polypropylene prepared with the catalysts (1) HSE and (2) BME under the same conditions at those in Table 4.5(x 300)

3. 외부 Lewis Base 의 영향

세가지 Lewis Bases (EB, MPT, TMPip) 에 따른 kinetic 곡선이 Fig. 4.10에 보여진다. 일반적으로 외부 Lewis base는 $AlEt_3$ 공촉매와 상호작용하면서 촉매에 영향을 준다. 따라서 전자공여성이 큰 Lewis base($TMPIP < EB = MPT$)일수록 $AlEt_3$ 와 상호작용이 크기때문에 kinetic 곡선에서 종합속도의 최대점이 약간 우측으로 이동하게 된다. 또한 종합속도의 감소도 더 심하게 일어남을 알 수 있다. Fig. 4.11은 ethyl benzoate의 량에 따른 kinetic 곡선을 보여주는데, EB의 량이 증가함에 따라 종합속도는 전반적으로 감소하고, 종합속도의 최대점은 약간씩 우측으로 이동함을 알 수 있다. Fig. 4.12는 세가지 Lewis base의 량에 따른 활성과 선택성에 미치는 영향을 보여주는데, TMPip가 선택성을 향상시키면서 활성의 감소가 가장 적은 외부 Lewis base로 판명되었다.

4. 내부 Lewis base에 대한 IR분석

2차 년도 보고서에 발표된대로 Fig. 4.13에는 내부 Lewis base로 첨가된 EB가 $TiCl_4$ 및 $MgCl_2$ 와의 상호작용을 보여준다. EB가 $MgCl_2$ 및 $TiCl_4$ 와 별개로 상호작용할때 그 기능을 잘 나타낼 수 있다는 일반적인 사실과 본 촉매의 경우에도 일치함을 알 수 있다.

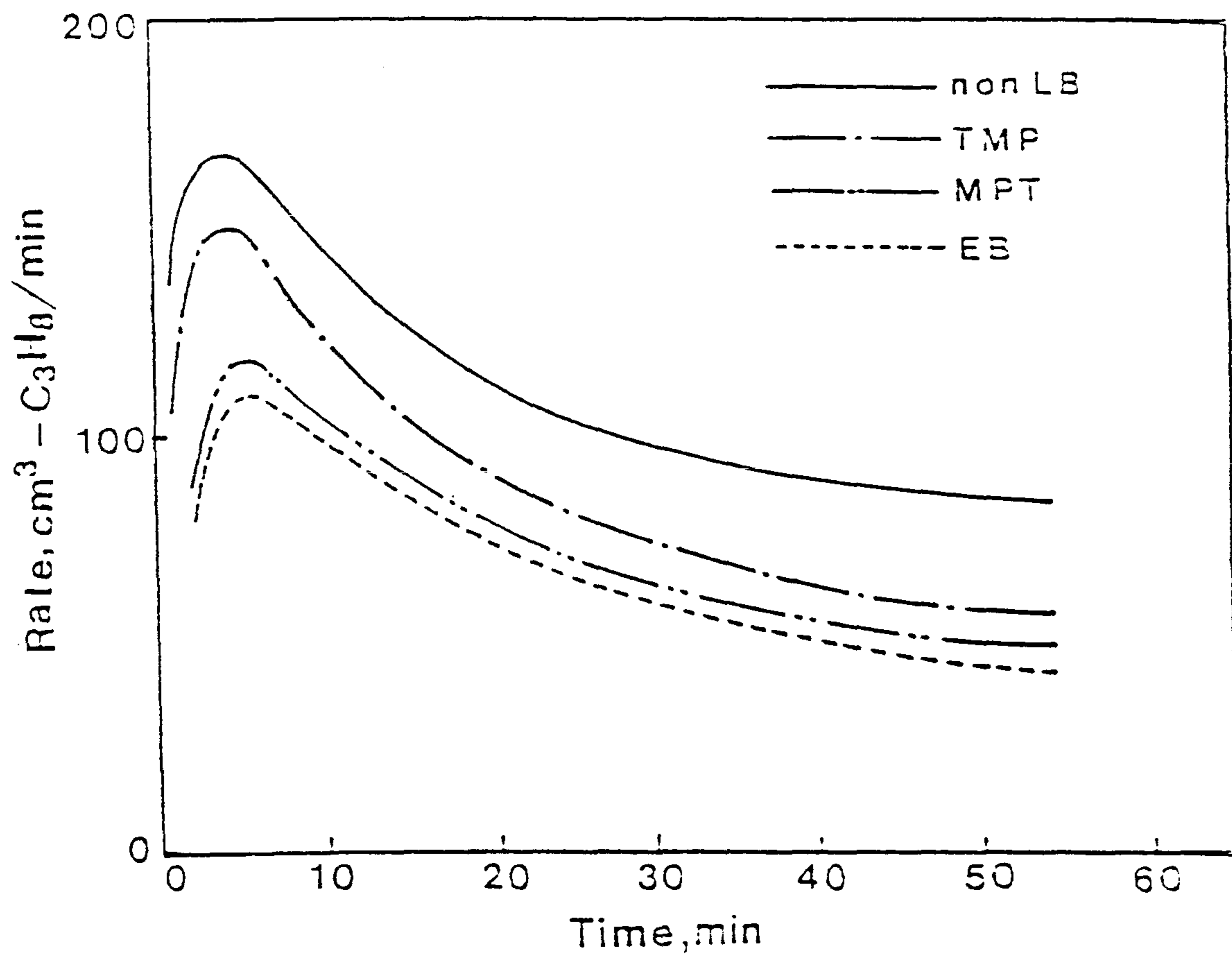


Fig. 4.10 Kinetic curves for different external Lewis bases with cat HSE33 at the following conditions; 50°C, 0.78atm P_{C_3} , 1 hr $Ti = 0.1$ mmol/l, $Al/Ti = 100$, $LB/Al=0.1$

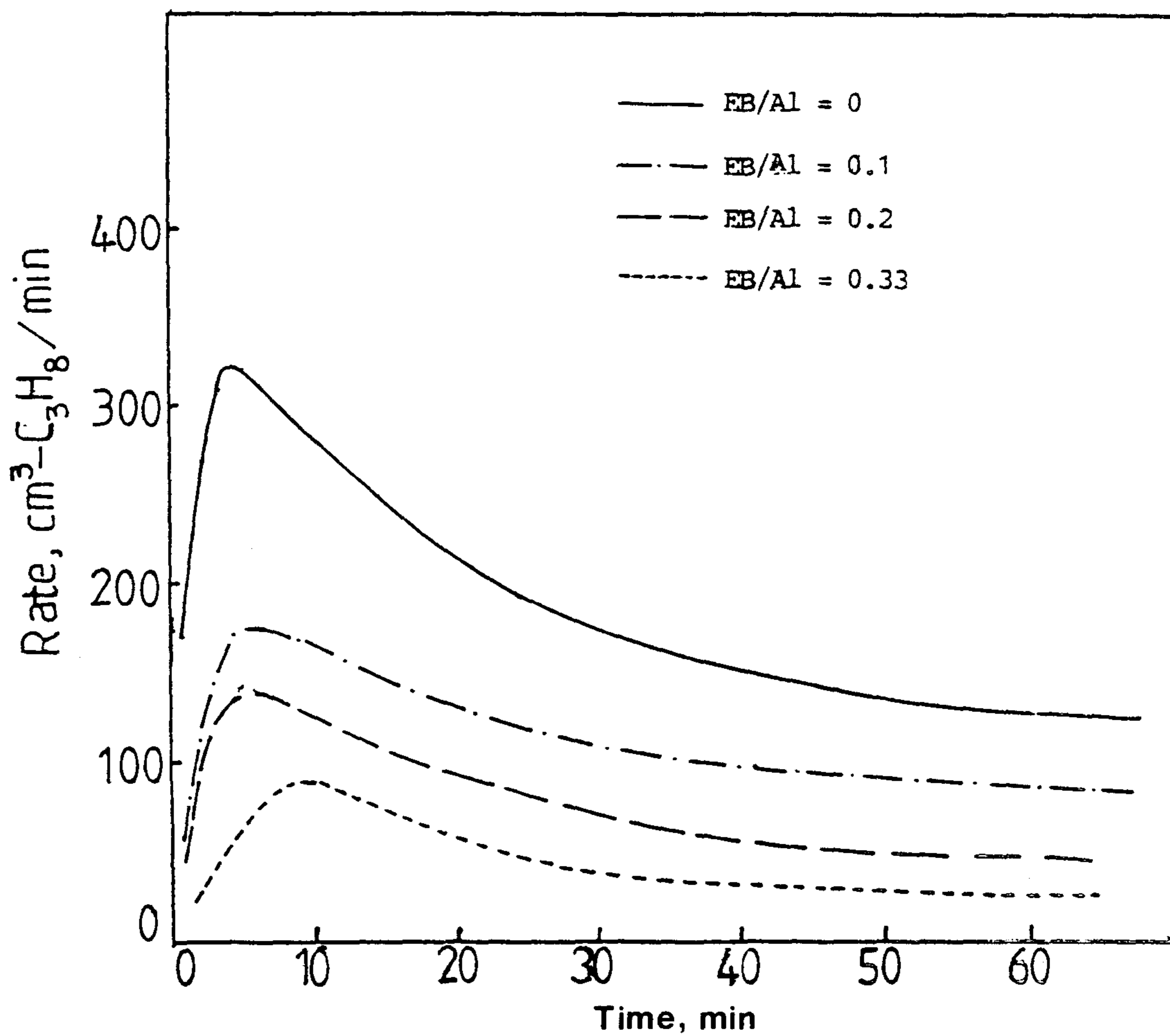


Fig. 4.11 Kinetic curves of propylene polymerization for different EB/Al mole ratio with cat. HS at the following conditions; 50°C , $0.78\text{ atm P}_{\text{C}_3}$, 1 hr, $\text{Ti}=0.1\text{ mmol/l}$, $\text{Al/Ti}=100$.

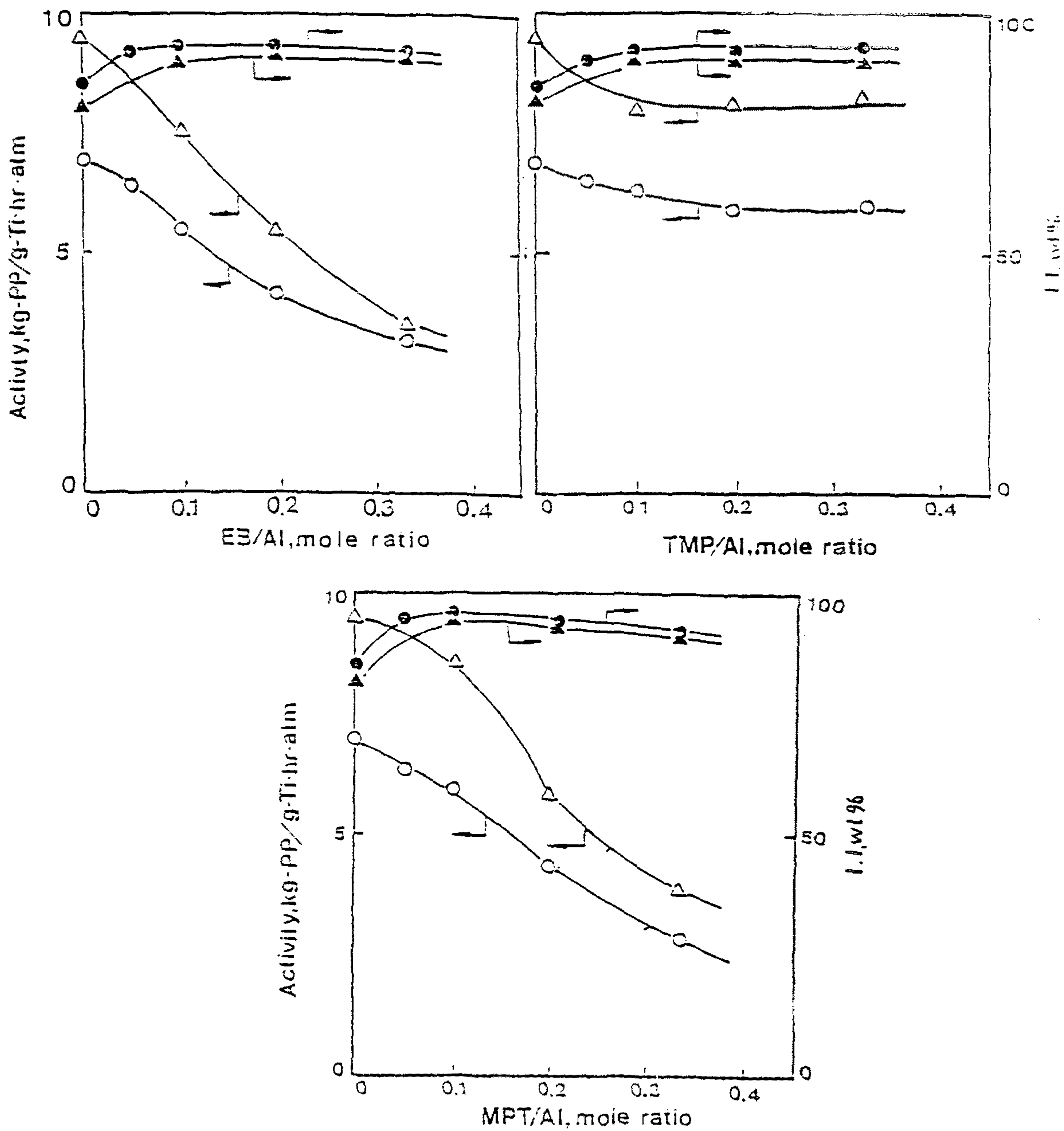


Fig. 4.12 Effects of ED/Al on activity and isotacticity for cat. HSE33 (o, ●) and cat BME33(▲, ●) at the following conditions; 50°C, 0.78 atm P_{C_3} , 1 hr, Ti=0.1 mmol/l, Al/Ti=100.

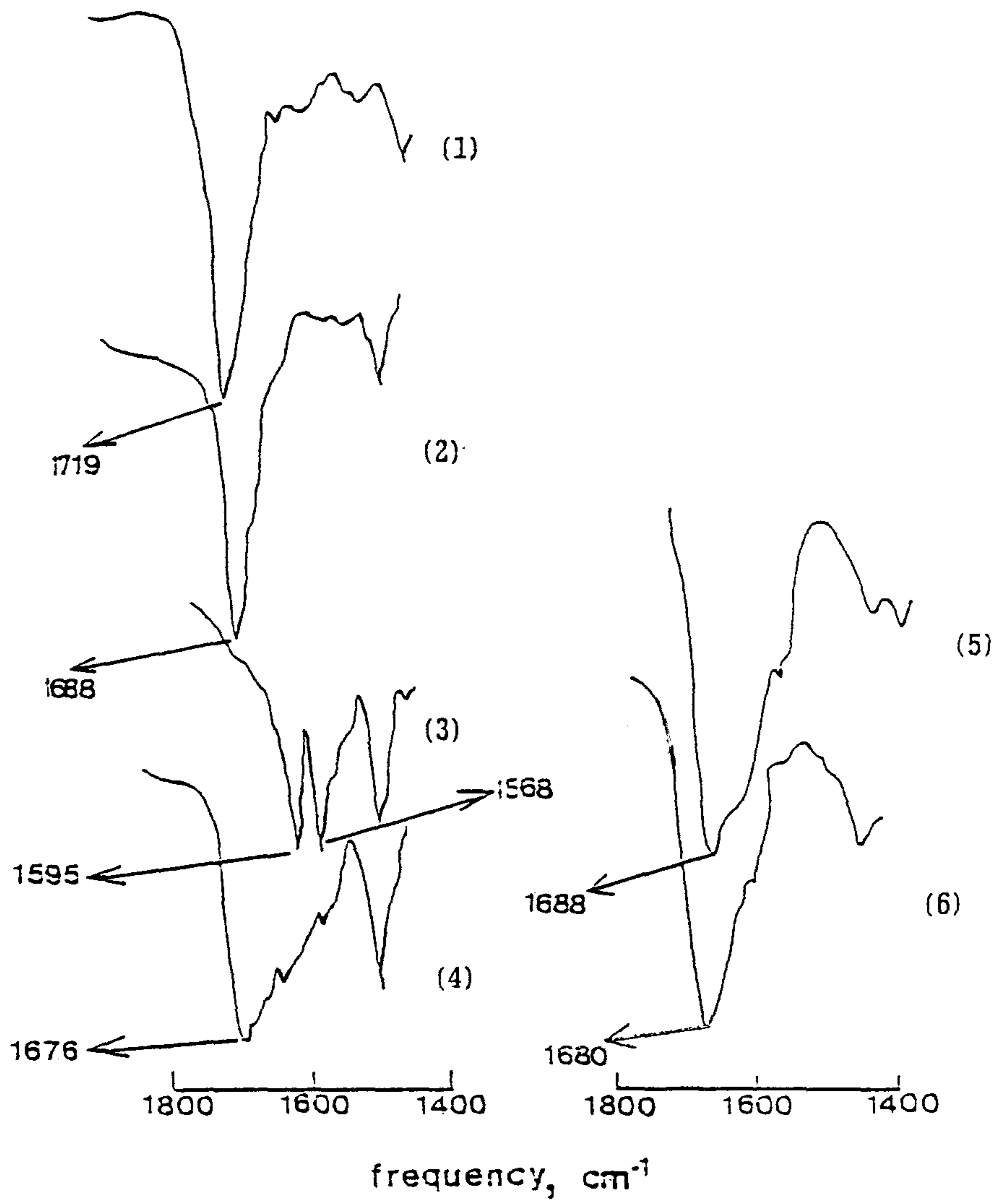


Fig. 4.13 IR spectra of (1)EB, (2)sup. HSE33, (3) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ complex, (4) cat. HSE33, (5)sup. BME33, (6)cat. BME33

제 4 절 프로필렌의 기상 중합반응

1. 개 요

전자공여체(ethyl benzoate)의 량에 따라 침전법에 의한 여러가지 $MgCl_2$ 담지형 Z-N 촉매를 제조하고, 그 촉매의 기상 중합성능, 반응 kinetics 및 분석을 통해 가장 우수한 촉매를 선정한다.

2. 중합촉매의 제조 및 성능비교

침전법에 의한 $MgCl_2$ 담지형 Z-N 촉매의 제조과정은 2차년도 slurry 중합촉매의 제조과정과 유사하며 전자공여체(EB)의 량에 따라 각각 5가지 촉매를 제조하여 Fig. 4.2 의 고압 반응기 에서 프로필렌의 기상 중합을 행한 결과를 Table 4.8 에 요약하였다. 촉매내의 Ti함량은 촉매의 제조시 EB의 몰분율이 증가함에 따라 증가되었다. 그러나 촉매 HSE17-s의 Ti함량은 HSE00-s보다 낮았다. 촉매의 제조시 EB의 량을 증가시키면 촉매의 표면적은 증가되었으나, 과량의 EB를 첨가하였을 경우에는 표면적은 더 이상 증가하지 않는다. 침전법에 의해 제조된 촉매중에는 Solving agent 로 2-Ethyl-1-hexanol 과 결정화제로 $SiCl_4$ 를 사용하고 ethyl benzoate의 량이 EB/Mg 비로 0.17 일때 제조된 HSE17-s 촉매가 가장 우수한 기상중합성능을 나타냄을 알 수 있다.

Table 4.9에 나타난 바와같이 프로필렌의 기상중합의 활성화 에너지는 낮은 온도 부근에서 1.0에서 6.5사이의 값을 가졌고, 높은 온도 부근에서는 -6 에서 -4 Kcal/mol 사이의 값을 가졌다.

또한 CO inhibition method 에 의한 반응 kinetics 에 대한 실험결과를 Table 4.10 에 나타냈다. 촉매의 활성점의 수는 촉매 HSE00-s 와 HSE17-s 는 유사하였으나 촉매의 제조시 EB의 량을 더 증가시켜 제조된 촉매의 경우에는 활성점의 수가 매우 감소하였는데, 이것은 Fig. 4.14의 적외선 스펙트럼에서 Ti-O stretching frequency(533cm^{-1})의 강도가 EB의 증가에 따라 증가하는 것으로 보아 활성이 없는 TiCl_4 -EB복합체의 생성때문이라고 생각된다. Fig. 4.15에는 EB의 증가에 따른 촉매의 X-선 회절곡선을 보여준다.

또한 촉매 HSE17을 사용하여 Fig. 4.16에서 4.20까지 수소의 분압, 단량체의 농도, 중합온도, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 의 농도 및 외부 TMPip가 수 평균 분자량에 미치는 영향에 대한 실험결과를 간략하게 예시하였다.

Table 4.8 Dependence of the catalyst performances on the mole ratio EB/ MgCl_2

Catal.	Ti (wt%)	2E1H (wt%)	EB (wt%)	EB/Ti mol ratio	surf.area (m ² /g)	Activity (a)	I.I (%)
HSE00-s	2.6	5.3	0.0	0.0	47	30.4	65
HSE17-s	2.2	0.0	9.2	1.5	77	54.4	79
HSE33-s	4.0	0.0	27.5	2.5	72	9.8	76
HSE50-s	4.4	0.0	31.0	2.6	88	4.1	75
HSE67-s	5.6	0.0	32.0	2.1	69	3.7	83
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{AA}$	24.1	-	-	-	-	2.0	95
Milled	1.02	-	-	-	4.6	20.0	82

(1) Reaction conditions; 8 atm, Pc_3 , 50°C , 0.05g-cat, 50 Al/Ti, 1 hr

(2) (a)=Kg-PP/g-Ti·hr

(3) $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AA}$ data is from a paper(Choi et al., 1985)

(4) Milled catalyst data is from a paper(Doi et al.,1982)

Table 4.9 Activation energy in gas phase propylene polymerization

catalyst system	+E _{ov} Kcal/mol	-E _{ov} Kcal/mol	Peak temp. °C	Remarks
HSE00-s	6.4	4.0	50	gas
HSE17-s	3.7	5.9	50	gas
HSE33-s	5.9	4.3	40	gas
HSE50-s	1.0	4.3	40	gas
HSE67-s	2.5	4.0	40	gas
HSE100-s	1.6	4.6	40	gas
MgCl ₂ /TiCl ₄ /TEA/EB	5.3	*	41	gas, Doi[41]
TiCl ₃ ¹ / ₃ AlCl ₃ /DEAC	4 -10	-	-	gas, Choi[42]
TiCl ₃ /TEA	12	*	41	slurry, Keii[43]

* The region of negative activation energy exists, but its value is not available.

Table 4.10 Kinetic parameters of propylene polymerization with different catalysts at 10 min

Catalyst	[C*]x10 ⁶ (g-mol)	[C*] (mol%)	k _p (l/mol·s)
HSE00-s	3.56	13.2	171
HSE17-s	3.58	15.6	225
HSE33-s	2.90	7.0	202
HSE50-s	2.23	4.9	184
HSE67-s	1.50	3.3	246
HSE100-s	1.80	1.9	412

(1) Reaction conditions; 8atm P_{c3}, 50°C, 0.05 g-cat, 50 Al/Ti, no ext. LB, 1 hr

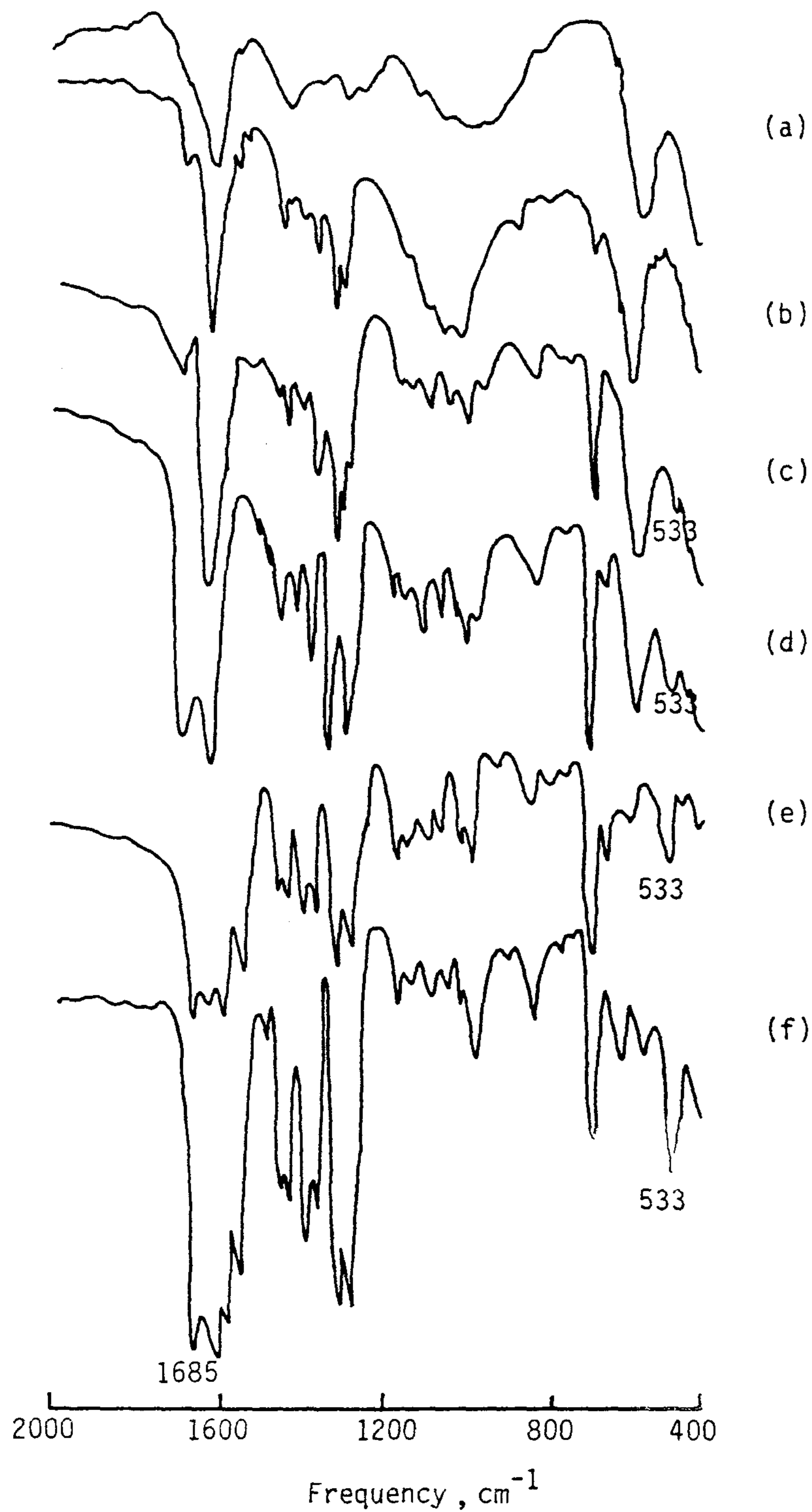


Fig. 4.14 IR spectra of the catalysts; (a) HSE00-s, (b) HSB17-s, (c) HSE33-s, (d) HSE50-s, (e) HSE67-s, (f) HSE100-s

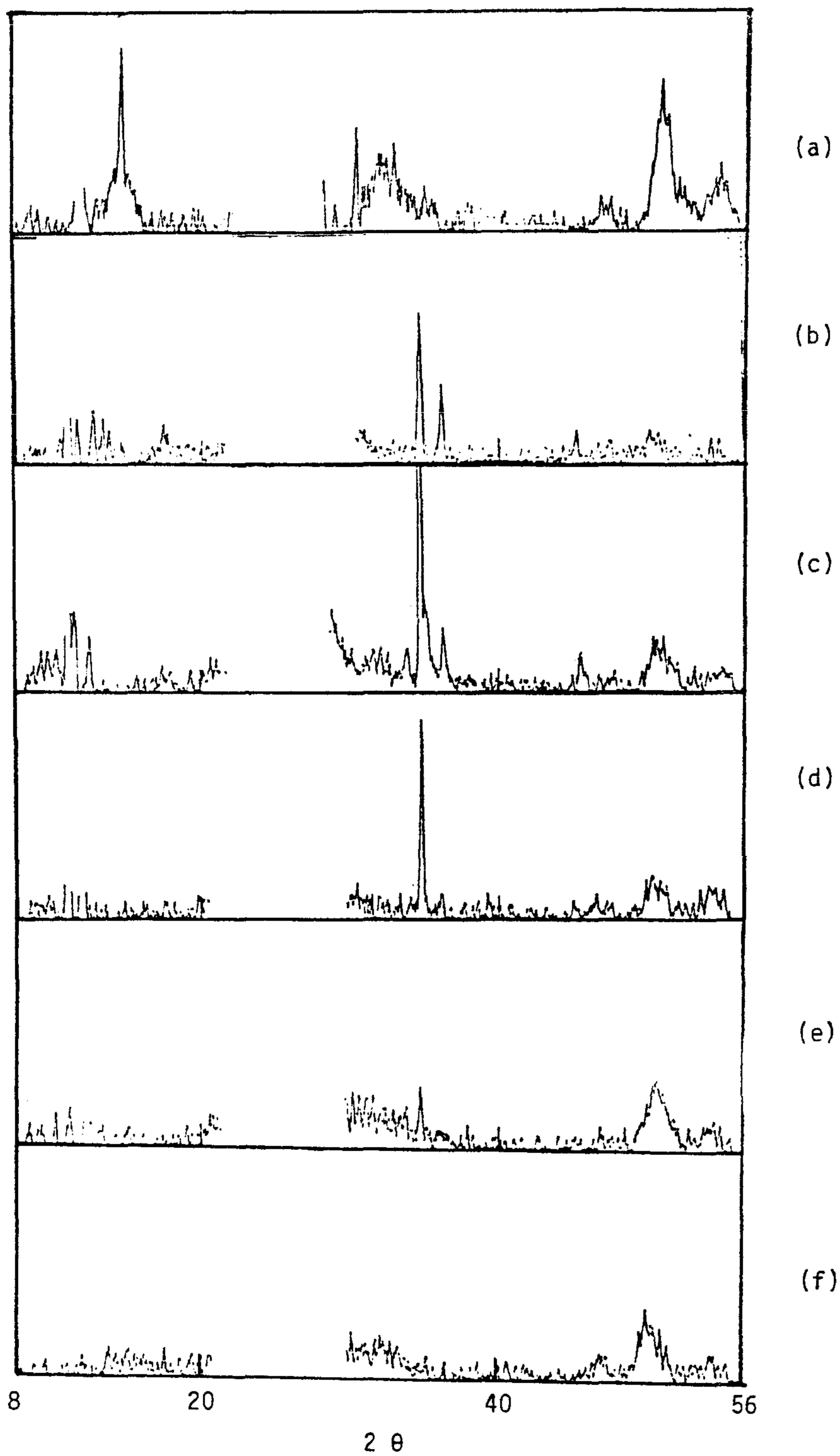


Fig. 4.15 X-ray diffraction patterns of the catalysts; (a) HSE00-s, (b) HSE17-s, (c) HSE33-s, (d) HSE50-s, (e) HSE67-s, (f) HSE100 s

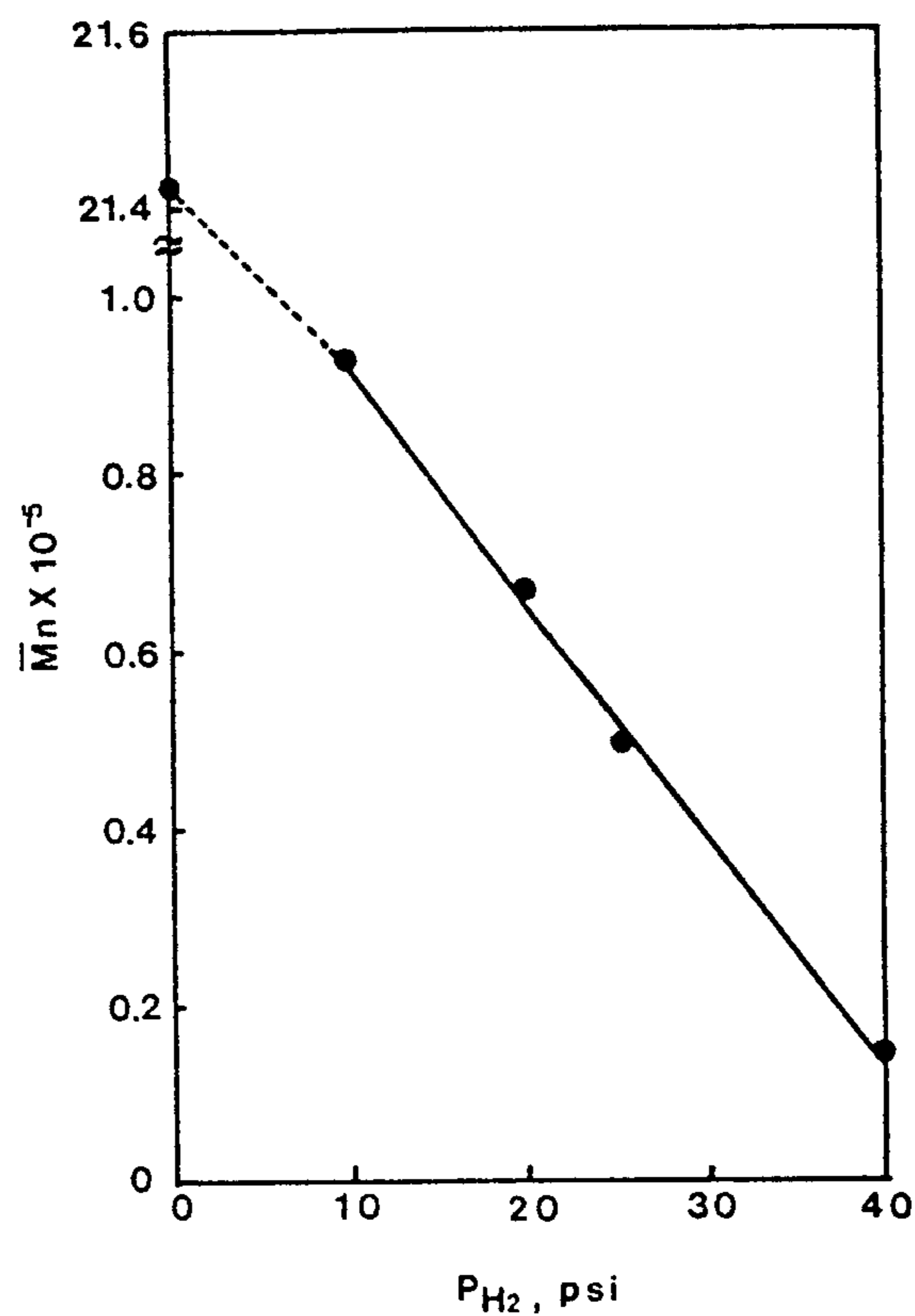
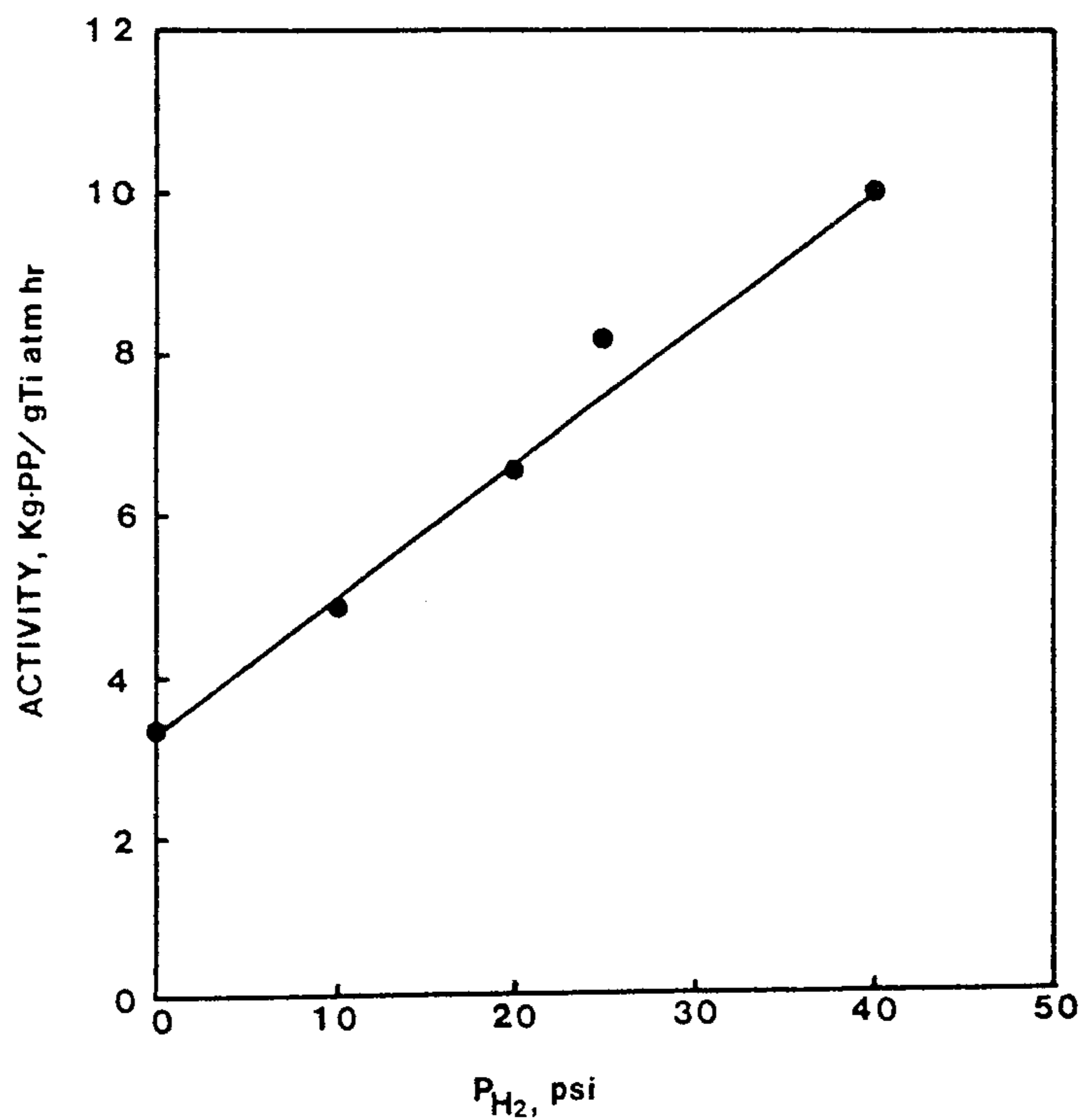


Fig. 4.16 Effect of hydrogen partial pressure on the polymerization rate and M_n using HSB17-s; 50°C , 0.05g-cat., 3atm Pc_3 , $P_{H_2} + P_{N_2} = 5\text{atm}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 50$, 1hr

제 5 절 모델링

1. 개요

지금까지 프로필렌 중합촉매를 설계·제조하여 활성과 선택성에 대한 실험결과를 얻었으며, 이는 공정설계 및 pilot plant 단계를 거쳐 보완·개선되어야 할 것이다. 이를 위하여 기-액 평형에 대한 계산과 kinetic modelling 을 다음과 같이 수행하였고, 본 연구에서 얻어진 대표적인 실험결과를 해석하였다.

2. 기액평형 계산

프로필렌의 slurry 중합은 기체, 액체와 고체(촉매와 생성고분자)인 3상에서 이루어진다. 고체상인 촉매와 생성 중합체를 무시하고 기액평형 계산을 하면 기상과 액상에서의 각 성분(프로필렌, 수소, 용매)의 농도를 예측할 수 있다. 이때 기액평형 계산을 위해 Chao-Seader correlation 과 Benedict-Webb- Rubin correlation 을 사용하였다. 각 방법에 의한 프로그램은 프로필렌, 수소 및 헥산(또는 헵탄)의 3성분계에 대하여 bubble-point 또는 dew-point를 계산하고, 시스템의 온도와 압력 그리고 액상에서 수소/프로필렌의 조성비를 주면 시스템의 기상과 액상에서의 각 성분의 조성 및 농도가 계산되도록 작성하였다. 여기서 참조한 대표적인 문헌은 다음과 같다.

<참고문헌>

-. T.W. Taylor, ph.D. Thesis, Univ. Wisconsin, 1983

"The Mathematical Modelling and Experimental Verification of Propylene Polymerization"

- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd Ed., McGraw-Hill, New-York, 1977
- Chao, K.C., and Seader, J.D., AIChE J., 7, 598, (1961)
- Orye, R.V., I&EC Proc. Des & Dev., 8, 4, 579, (1969)

Benedict-Webb-Rubin 과 Chao-Seader 방법에 의한 계산결과가 Table 4.11에 보여진다. 이결과로서 두 프로그램의 정확성을 입증하였고, 이 계산에서는 Chao-Seader 방법이 더 정확했다. 또한 계산소요 시간이 짧기때문에 본 연구에서는 주로 후자의 방법을 이용하여 기액평형계산을 행하였다. 후자를 사용한 대표적인 계산 결과가 Fig. 4.21에 보여진다.

Table 4.11 Comparison of results from the Chao-Seader and BWR methods of vapor-liquid equilibrium analysis

System	Experimental (atm)	Chao (atm)	BWR (atm)	Chao Error	BWR Error
Propylene Vapor Pressure at 70°C	30 ± 0.03	30.11	30.52	+0.4%	+1.7%
Heptane Vapor Pressure at 70°C	0.40 ± 0.0008	0.4015	0.394	+0.4%	-1.5%
Partial Pressure of H ₂ in Equil. with Heptane-H ₂ System, $X_{H_2} = 6.08 \times 10^{-4}$	1.	0.9580	1.0472	-4.2%	+4.7%

* Experimental data are from Taylor[17].

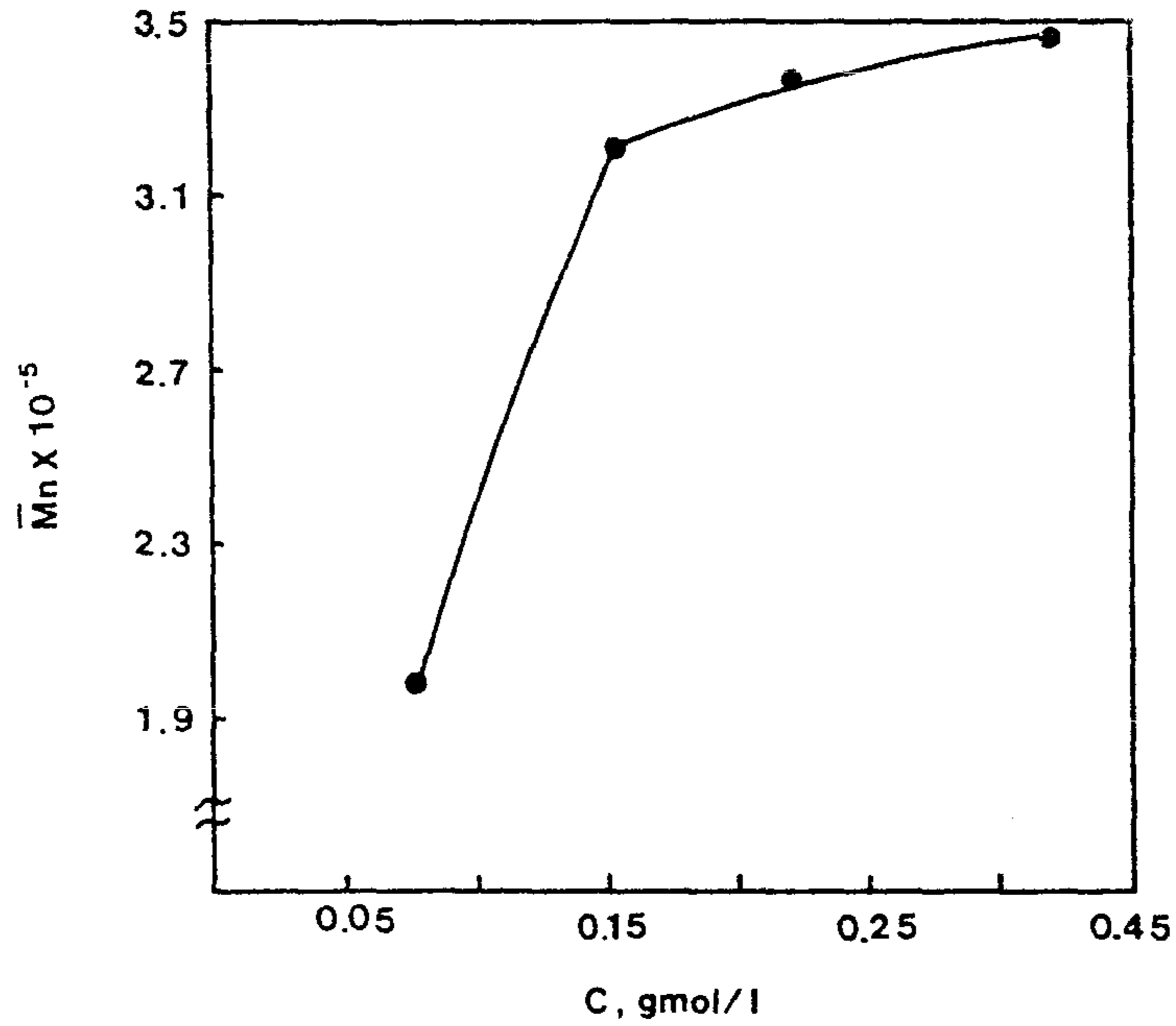


Fig. 4.17 Plot of number average molecular weight versus monomer concentration using HSE17-s; 50°C, 0.05g-cat., [Al]/[Ti]=50, 1hr

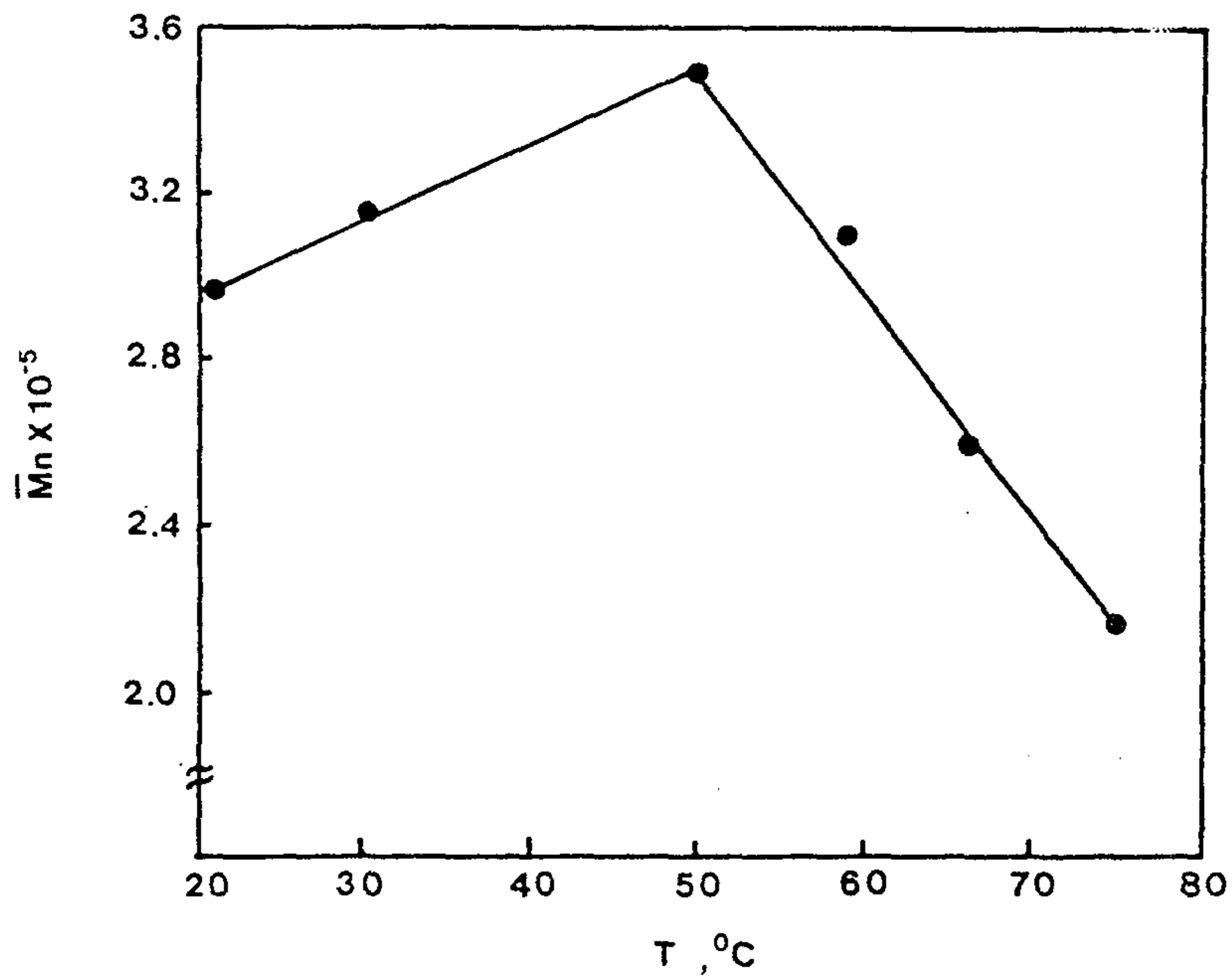


Fig. 4.18 Plot of number average molecular weight versus temperature using HSE17-s; 50°C, 8 atm Pcg, 0.05g-cat., [Al]/[Ti]=50, 1hr

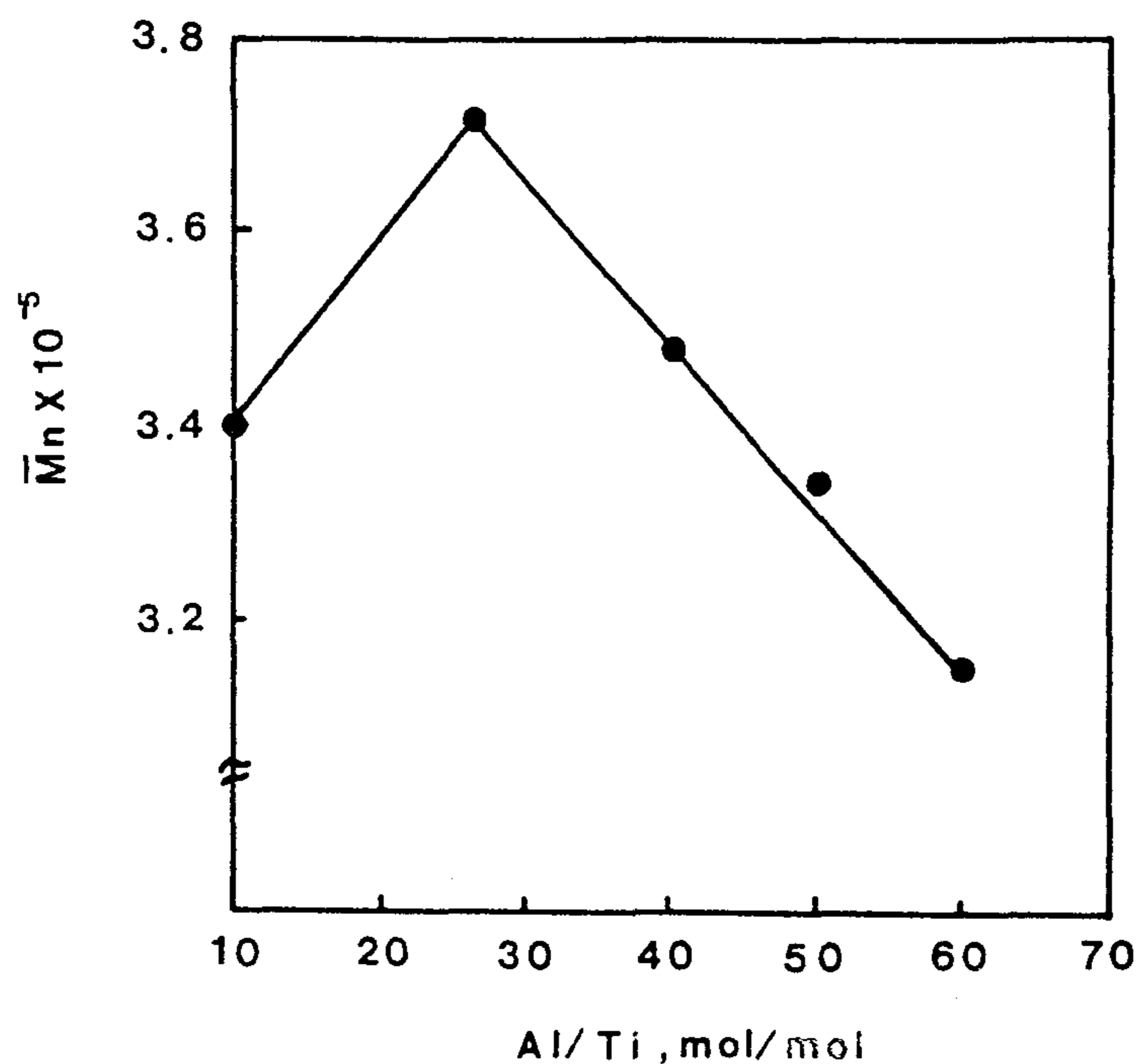


Fig. 4.19 Plot of number average molecular weight versus $[Al]/[Ti]$ mole ratio using HSE17-s; 50°C, 8 atm P_{O_2} , 0.05g-cat., $[Al]/[Ti]=50$, 1hr

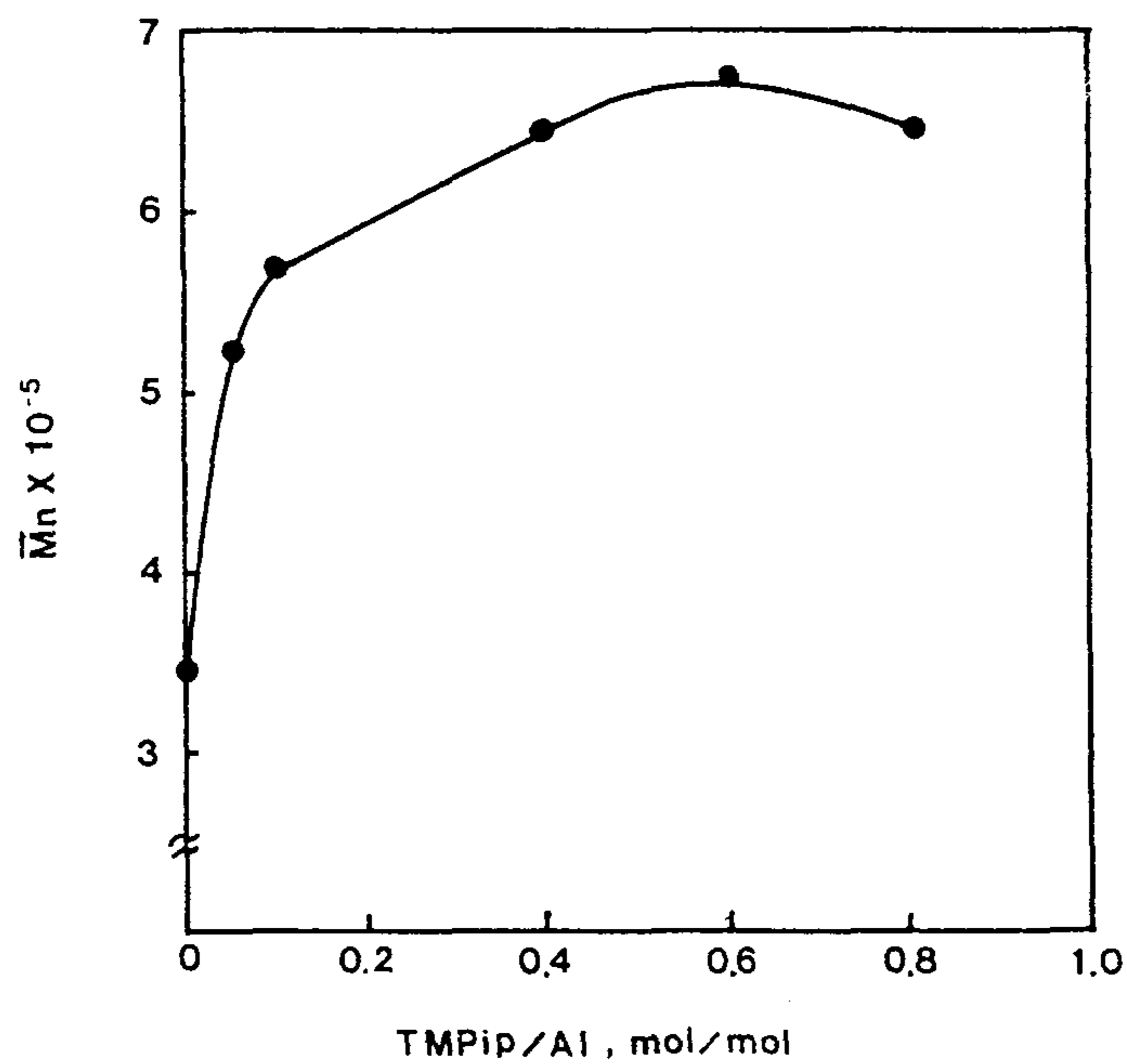


Fig. 4.20 Plot of number average molecular weight versus $[TMPip]/[Al]$ mole ratio using HSE17-s; 50°C, 8 atm P_{O_2} , 0.05g-cat., $[Al]/[Ti]=50$, 1hr

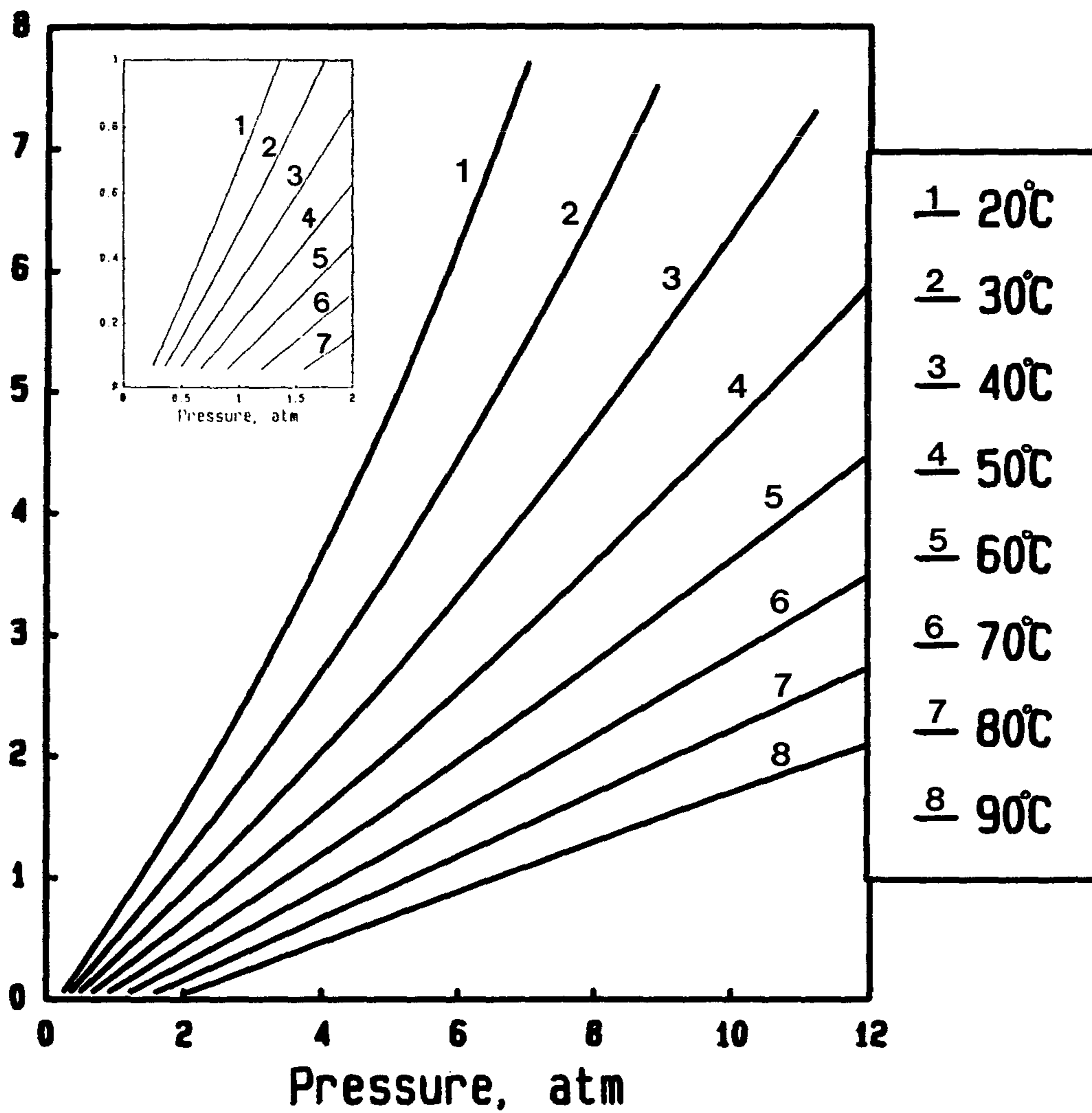


Fig. 4.21 Propylene concentration in the liquid phase calculated by Chao-Seader method

3. Kinetic modelling

가. 개요

프로필렌 중합 반응 및 공정 모델링의 접근방법은 주로 다음 세가지 방향으로 시도되어 왔다.

- . 촉매표면에서 kinetic mechanism 같은 chemical processes

- . 촉매자리의 수와 특성
- . 흡착현상
- . 공촉매의 영향
- . 촉매의 비활성화

- . medium scale physical processes

- . 촉매입자의 균열
- . 중합체층과 촉매기공으로 monomer, chain transfer agent, 공촉매와 불순물의 확산

- . 반응기내에서 열과 물질이동 과정

본 연구에서는 확산저항에 비활성화를 가미한 모델링과 활성-비활성 kinetic 모델링을 수행하여 본 실험에서 관찰된 kinetics를 해석하고자 한다.

나. 확산저항을 고려한 모델링

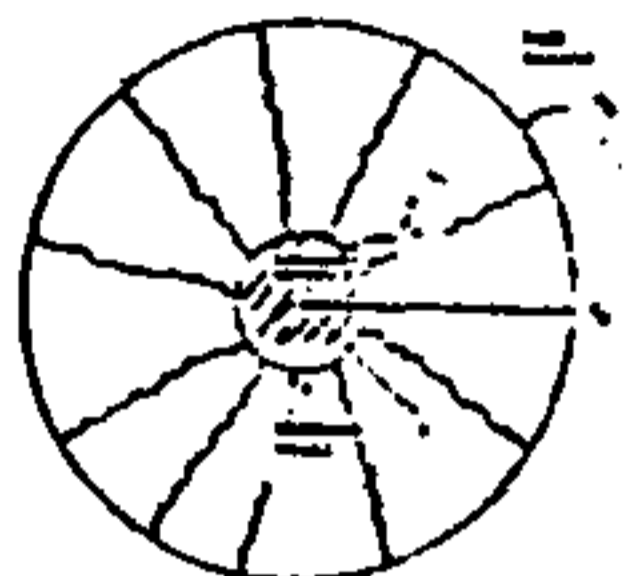
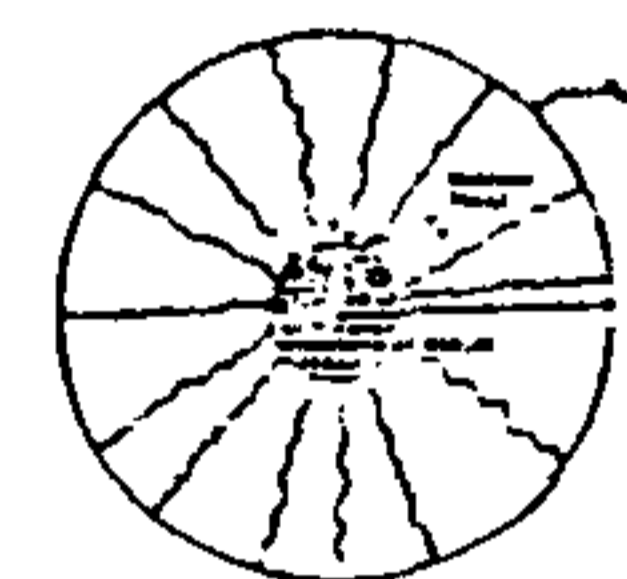
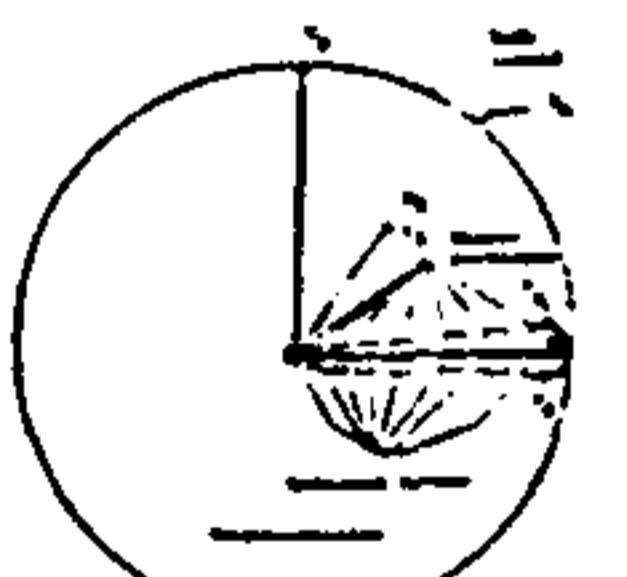
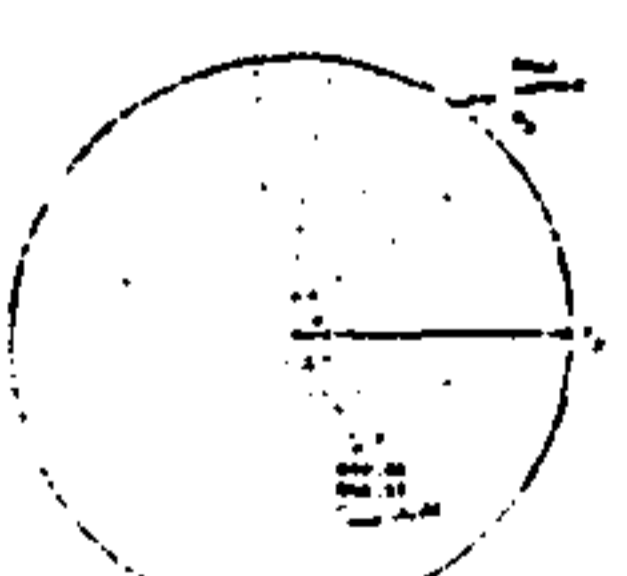
Z-N 촉매입자에서 중합자리가 모두 균일한 활성을 갖을지라도 monomer의 확산저항을 고려하면 반응속도의 감소 및 중합체의 분자량분포의 broad함을 예측할 수 있다. 이 접근방법은 중합촉매의 morphologies에 따른 여러가지 모델의 결과를 해석하는 것이다. 이때 각 반응자리에서의 monomer의 농도는 위치와 시간의 함수로 보여질 수 있다. 이 분야에서 주로 고려되는 모델로는

- . "Solid Core Model"(SCM)
- . "Polymeric Core Model"(PCM)
- . "Multi-Grain Model"(MGM)
- . "Polymeric Flow Model"(PFM)

등이 주로 고려되고 있다. 이들 모델에대한 특징이 Table 4.12에 간략하게 요약되어 있다.

본 연구에서는 가장 간단한 SCM을 이용하여 Monomer 확산저항과 촉매자리의 비활성화를 동시에 고려한 모델을 통해 중합반응 kinetics와 broad MWD를 정량적으로 예측할 수 있었다. Rate decay를 예측한 대표적인 수치모사의 결과가 Fig. 4.22에 보여진다. 또한 입자직경(R_p)의 변화와 polydispersity(=Mw/Mn)의 변화가 보여진다. 직경은 초기에 급격히 증가했다가 완만하게 수렴한다. 이는 확산저항이 재빨리 일정한 asymptotic한 값에 도달함을 시사한다. polydispersity는 시간에 따라 비활성화가 고려되지 않을 때는 2에 근접하고, 고려했을 때는 증가하여 실질적인 polydispersity 값에 근접한다. 그러나 polydispersity는 시간에 따라 크게 변하지 않는다는 몇몇 실험결과[21]와는 상치된다.

Table 4.12 Specific points among the various models

Model	governing equations	Boundary conditions	Solution method	Predicted results	References
SCM 	$\epsilon_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right)$ $\frac{dr_p}{dt} = \beta \frac{M_s}{r_p^2}$	$r=r_c; A_c D_m \frac{\partial M}{\partial r} = V_c R_p$ $r=r_p; M = M_b$ $t=0; M = M_b, r_p = r_c$	-. QSSA and then DGEAR method	-. good for yield, M_w -. bad for $Q(2)$	Begley(1966) Brockmeier & Rogen(1971) Nagel et al. (1980)
PCM 	<inner sphere> $0 \leq r \leq r_c$ $\epsilon_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_{m1} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - R_p$ <outer shell> $0 \leq r \leq r_p$ $\epsilon_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_{m2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right)$ $\frac{dr_p}{dt} = \beta \frac{M_{avg}}{r_p^2}$	$r=0; \partial M / \partial r = 0$ $r=r_c; M = M_s$ $r=r_p; M = M_b$ $t=0; M = M_b$ $D_{m1} \frac{\partial M}{\partial r} \Big _{r=r_c} = D_{m2} \frac{\partial M}{\partial r} \Big _{r=r_c}$ $t=0; r_p = 1$	-. QSSA and then analytic sol'n -. DGEAR and QUADAPTORE method	-. good for $Q(7.6)$ & M_w -. $Y_{PCM} \leq Y_{SCM}$ -. M_w & Q are time invariant	Schmeal & Street(1971)
MGM 	<large particle> $\epsilon_v \frac{\partial M_1}{\partial t} = D_1 \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial M_1}{\partial r_1} \right) - R_p$ <small microparticle> similar to SCM	$r_1=0; \partial M_1 / \partial r_1 = 0$ $r_1=r_p; M_1 = M_b$ $t=0; M_1 = M_b$	-. explicit finite difference method -. implicit finite difference method	-. D_1 has more effect on $Q(4-7)$ than D_s -. # of shells has a strong effect on Q -. highest yield & M_w	Singh & Merrill(1971) Nagel et al. (1980)
PFM 	<monomer> $\epsilon_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - R_p$ <catalytic site> $\frac{\partial C_{cat}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (C_{cat} v' r^2)$	$r=0; \partial M / \partial r = 0$ $\partial C_{cat} / \partial r = 0$ $r=r_p; M = M_b$ $t=0; M = M_b; C_{cat} = C_{cb}$	-. orthogonal collocation method	-. the highest Q	Taylor(1983)

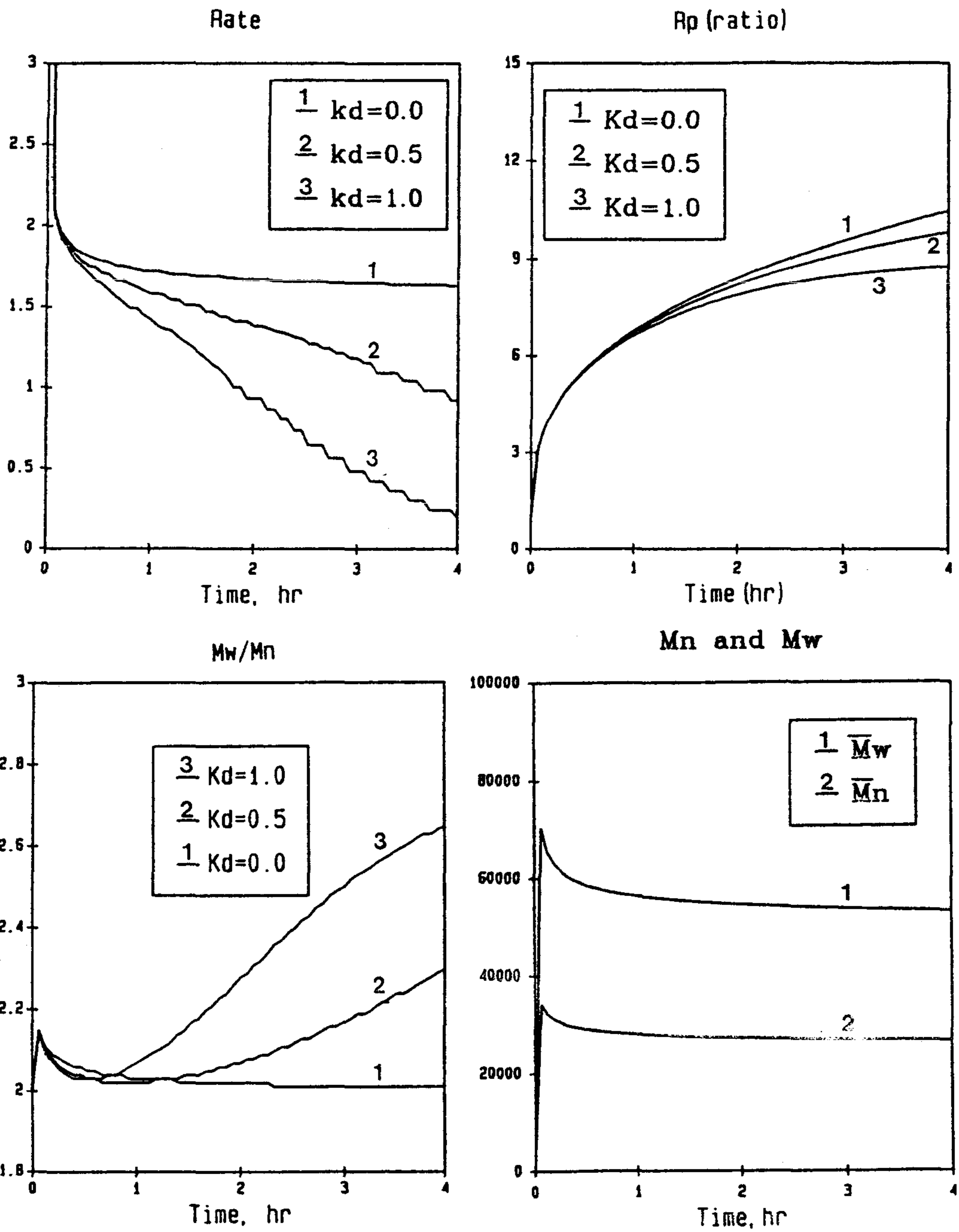


Fig. 4.22 Polymerization kinetic curves according to different deactivation order

위의 계산을 위한 기본식들은 지면상 본 보고서에는 명시하지 않았고, 다음 참고문헌을 참고하고 비활성화를 고려할 수 있도록 개선하였음을 밝힌다.

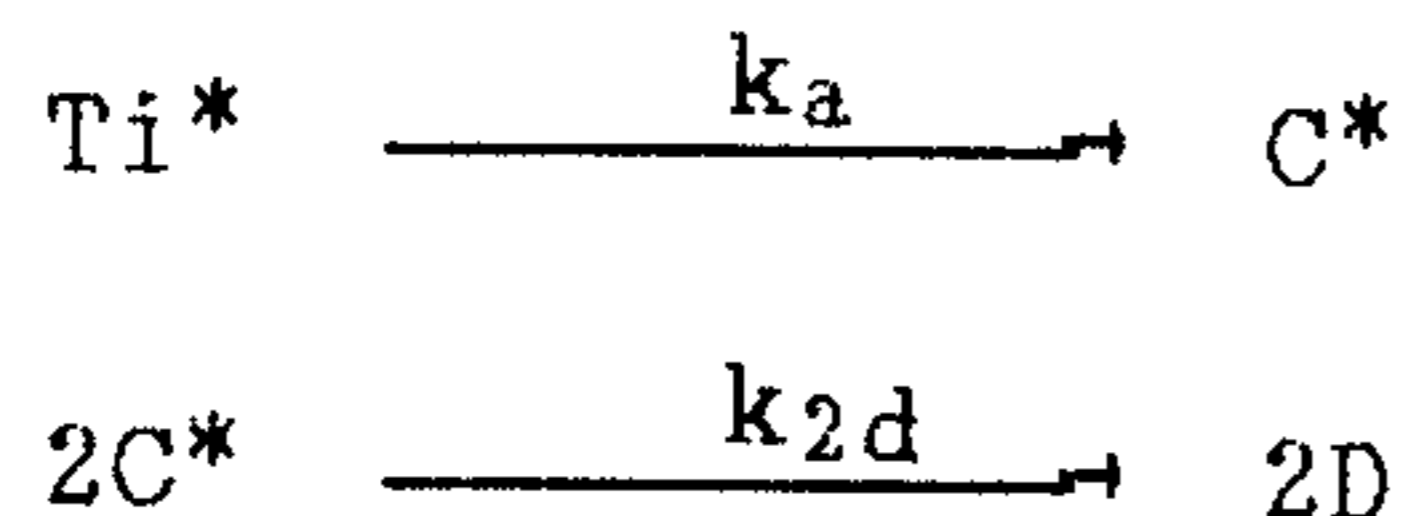
<참고문헌>

- T.W. Taylor, ph.D. Thesis, Univ. Wisconsin, 1983

"The Mathematical Modelling and Experimental Verification of Propylene Polymerization"

다. Kinetic 모델링

화학반응계의 관찰된 kinetics 를 설명하기 위해 화학반응 메카니즘의 모델링이 이용되었다. Z-N 촉매계에서는 담지된 Ti성분이 과량의 한 성분과 반응하면 활성점이 형성된다. 그리고 중합은 활성점이 비활성화될 때까지 진행된다. $MgCl_2$ -담지 Z-N 촉매에 의한 프로필렌의 중합반응에서 비활성화 메카니즘은 활성점에 대해 2차로 진행된다고 보고되었다. 본 연구에서는 관찰된 중합 kinetics를 1차 활성화-2차 비활성화 메카니즘에 의해 해석하고자 한다. 중합반응 전구간에서 시간에 따른 중합속도의 변화곡선을 고려할 수 있도록 다음 반응이 촉매의 표면에서 일어난다고 가정한다.



여기서 k_a 와 k_{2d} 는 속도상수이고, C^* 는 활성자리이다.

각 성분의 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$\frac{d[Ti^*]}{dt} = -k_a[Ti^*]$$

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_a[Ti^*] - 2k_{2d}[C^*]^2$$

$$\frac{d[D]}{dt} = 2k_{2d}[C^*]^2$$

위의 기본식을 사용하여 중합시간에 따른 중합속도의 변화를 예측할 수 있다. 자세한 계산과정은 지면상 생략하고 참고문헌은 다음과 같다.

<참고문헌>

-. O. Nirisen, E. Rytter and T.L. Lindstrom, Makromol. Chem., Rapid Commun. 7,103-108(1986)

본 연구에서 제조된 4개의 촉매시스템(HSE17, HSE33, HTE33, BME17)으로 관찰된 중합반응속도와 계산된 결과와의 비교가 Fig. 4.23 에 보여진다. 상관관계가 잘 맞는 것으로 보아 본 연구에서 사용된 촉매는 모두 1차 활성화-2차 비활성화 메카니즘에 의해 잘 해석될 수 있음을 알 수 있다. 수치모사에 의해 얻어진 반응 속도상수의 값들이 Table 4.13에 비교되었다. 중합속도상수와 활성화속도상수는 촉매 HTE33이 가장 크고, 표면적이 적은 촉매 BME17 이 활성화가 약간 느린 반면에, 비활성화도 작게 나타난 것으로 보아 안정된 촉매로 판명되었다. 또한 촉매 HSE17 과 HSE33의 비교로부터, 내부 Lewis base의 첨가량이 증가하면 중합속도가 증가하지만 비활성화도 함께 증가함을 알 수 있다. Fig. 4.24는 4가지 촉매의 중합시간에 따른 활성점의 mole fraction을 보여준다.

Table 4.13 Values of kinetic parameters estimated from the model

Catalyst	$k_p[Ti^*]_0$ l/mol i·min	k_a min ⁻¹	$k_{2d}[Ti^*]_0$ min ⁻¹
HSE17	2500	1.2	0.041
HSE33	2750	0.65	0.091
HTE33	3950	2.2	0.026
BME17	1500	0.35	0.015

(1) Polymerization conditions; 50°C, 0.78 atm Pc₃, 30 Al/Ti, 1 hr

Kinetic curves

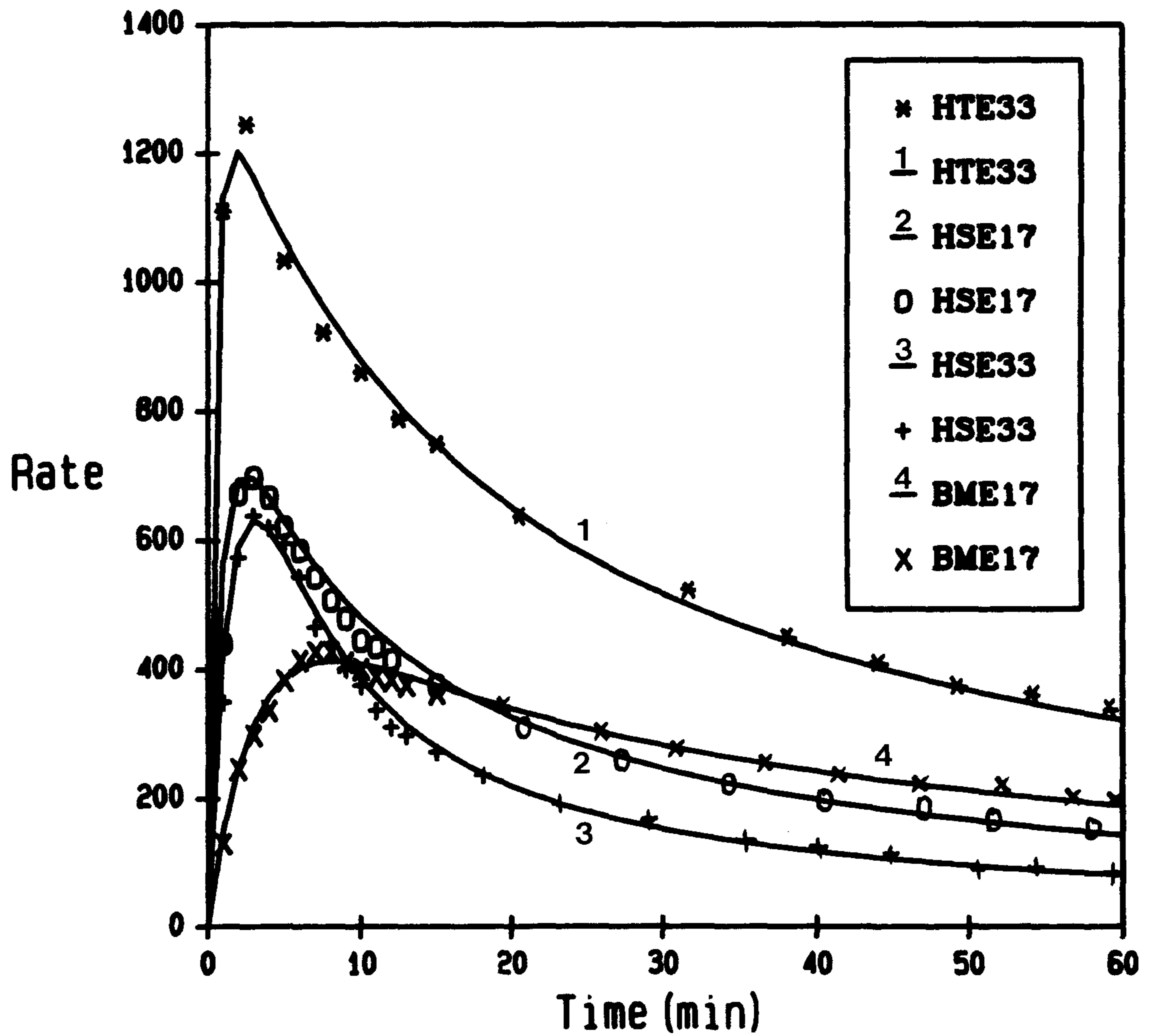


Fig. 4.23 Observed polymerization rate data and fitted curves with various catalyst systems for propylene polymerization at the following conditions; 50°C, 0.78atm Pc_3 , 30 Al/Ti, 100ml n-hexane, 1hr

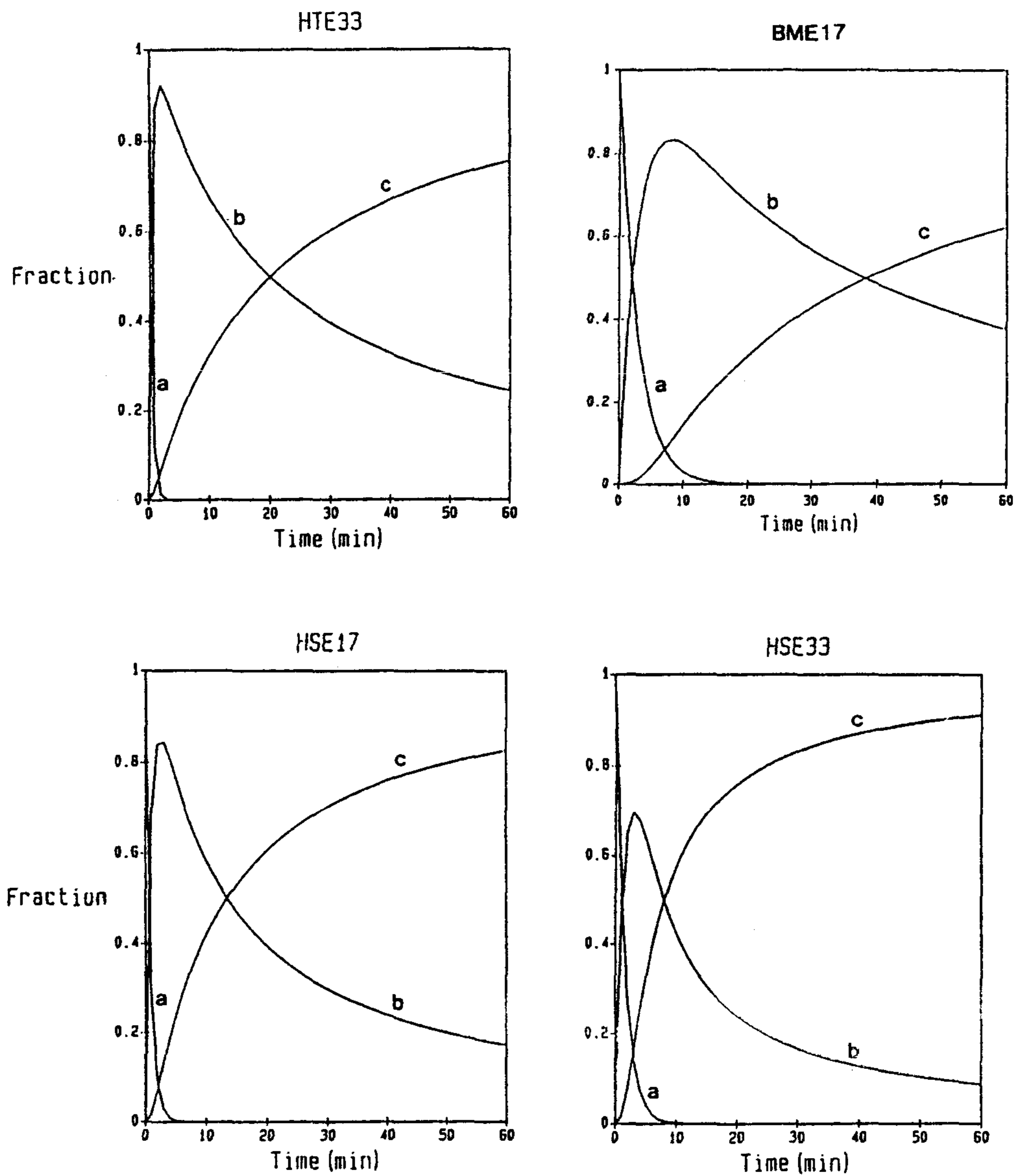


Fig. 4.24 Number of active sites in mole fractions during polymerization of propylene with various catalyst systems. (a) Total number of active site, $[Ti^*]/[Ti^*]_0$, (b) instantaneous number of active site, $[C^*]/[Ti^*]_0$, (c) accumulated number of deactivated sites, $[D]/[Ti^*]_0$

제 6 절 결론 및 성과 요약

본 프로필렌 촉매개발은 올레핀 종합촉매 개발을 위한 연구비중 1/3에 해당하는 예산으로 3년간 계속과제로 수행된 연구로서 소기의 목적을 성공리에 달성할 수 있었다.

1차년도는 질소 분위기하에서 촉매를 취급할 수 있는 Glove-Box, 용매의 정제장치, 촉매의 제조장치 및 종합시스템을 설계제작 완료하였고, 기존 상업화된 촉매를 사용하여 반응시스템의 정상가동여부, 안정성 및 재연성을 확인하여, 촉매개발을 위한 준비를 갖추었다.

2차년도는 문헌조사를 통하여 프로필렌 종합촉매에서 고활성, 고입체규칙성, 종합체 입자의 균일성과 촉매의 안정성에 대한 연구방향을 설정하고, 담지촉매에서 담체로 사용된 $MgCl_2$ 의 결정구조가 상술한 특성을 부여하는데 결정적인 역할을 한다는 점을 파악하였으나, $MgCl_2$ 을 변성처리함에 있어서 지금까지 공업적으로 주로 사용되어 온 공분쇄으로는 촉매의 입자를 균일 또는 제어하는데 한계가 있음을 발견하였다. 따라서 본 연구에서는 $MgCl_2$ 담체의 제조시 재결정법을 통해 균일한 담체입자를 제조하고, $MgCl_2$ 를 다공성 구조로 개량하는 기술을 개발하여 촉매의 성능을 향상시키는데 중점을 두고 연구한 결과, 일차 침전법에 의해 제조된 촉매중에서는 Solving agent로 2-ethyl-1-hexanol과 결정화제로 $SiCl_4$ 를 사용하여 제조된 촉매가 가장 우수함을 발견하였다. 또한 균일용액으로부터 $MgCl_2$ 의 침전단계에서 미리 첨가한 Lewis base가 매우 중요한 역할로 작용함을 발견하였고, 여러가지 Lewis base를 검토한 결과, 전자공여성이 적당한 ethyl benzoate가 균일하고, free-flowing하고, 안정된 고활성 촉매로 이끄는 효율적인 Lewis base로 판명되었다. 상기 개발된 촉매는

Slurry중합에서 상업용 촉매와 버금가는 성능을 보였다.

3차년도는 개발된 촉매에 대하여 촉매특성의 규명을 계속하였고, 또한 이들 촉매들을 기상 중합반응에 적용하였으며, Kinetic 모델링을 수행하여 관찰된 중합실험결과들을 잘 해석할 수 있었다. 이는 장치 pilot plant 설계를 위한 기초자료로서 활용할 수 있을 것이다.

프로필렌 중합촉매의 개발에 관한 3년간의 연구는 기초연구를 성실히 수행함으로써, 국내 프로필렌 중합촉매의 개발연구에 박차를 가하는 시금석이 되었다. 본 연구를 수행하는 과정에서 침전법에 의한 촉매의 제조과정이 특히 출원예정이며, 석사논문 2편, 외국 유명 저널에 논문 1편을 게재하였으며, 2편이 더 준비중에 있다. 또한 국내외학회를 통해 수편의 논문을 발표함으로써, 프로필렌 중합촉매의 중요성에 대한 인식을 더욱 공고히 하는데 일익을 담당하였다. 특히 본 연구를 통한 중합촉매의 개발에 관한 연구결과는 국내 우수 폴리올레핀 제조사들과 공동연구를 통하여 촉매개발 및 공정개발의 단계로 발전시켜 나가는 것이 바람직할 것이다.

제 7 절 참고문헌

1. K. Y. Choi, W. H. Ray, "Recent Developments in Transition metal Catalyzed Olefin Polymerization - A", Rev. Makromol. Chem. Phys., C25(1), 57 (1985)
2. R. P. Nielson, "Active Center Generation in Solvay-Type High Performance Titanium Trichloride Catalyst - An Interpretation from the Hermans - Henriouille Patent, in Transition Metal Catalyzed Polymerizations, MMI, Haward Academic, P47 (1983)
3. JPN Kokai JP 6081208, Japanese Kokai 56-11908 (1981)
4. G.D. Drusco and L. Luciani, Appl. Polym. Symp., 36, 95 (1981)
5. Chemical and Engineering News, p5, (May 23, 1983)
6. Japanese Kokai, 78, 118, 290 (1980); Chem. Abs., 90, 104, 663t (1979)
7. A.I. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis, Longmana, London, 788 (1961)
8. P. Parrini, F. Sebastiano, G. Messina, Makromol. Chem., 38, 27 (1960)
9. D.G. Boucher, I.W. Parsons, R. Haward, makromol Chem., 175, 3461 (1974)
10. C. Dumas and C.C. Hsu, JNS-Rev. Macromol. Chem. Phys., 24(3), 355 (1984)
11. Begley, J.W., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 4, 319 (1966)
12. Brockmeier, N.F., and Rogen, J.B., AIChE Symp. Ser., 72, No. 160, 28 (1976)
13. Nagel, E.J., Kirillov, V.A., and Ray, W.H., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Dev., 19, 372 (1980)

14. Schmeal, W.R., and Street, J.R., *AICHE J.*, 17 (5), 1188 (1971)
15. Schmeal, W.R., and Street, J.R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 10, 2173 (1972)
16. Singh, D., and Merrill, R.P., *macromolecules*, 4, 599 (1971)
17. T. W. Taylor, Ph. D. Thesis, Univ. Wisconsin, 1983.
18. F.J. Karol, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26(3 & 4), 557 (1984)
19. Shipei Tang, *Catalytic Polymerization of Olefins*, Kodansha, Tokyo, 165 (1986)
20. J.B. Kinsinger, paper presented at the 132 meeting, American Chemical Society, New York, Sept. (1957)
21. J.C.W. Chien and Y. Hu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 2847 (1987)
22. Xiao Shijing, Cai Shimian, Chen Zampo and Liu Huanqin, *Catalytic Polymerization of Olefins*, Kodansha, Tokyo, 431 (1986)
23. A.W. Langer, T.J. Burkhardt, and J.J. Steger, *Transition Metal Catalyzed Polymerizations*, MMI Press, Harwood Academic Publishers, New York, 421 (1983)
24. P.J.T. Tait, *Transition Metal Catalyzed Polymerizations*, MMI Press, Harwood Academic Publishers, New York, 115 (1983)
25. N. Kashiwa, M. Kawasaki and J. Yoshitake, *Catalytic Polymerization of Olefins*, Kodansha, Tokyo, 43 (1986)
26. S.A. Sergeev, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov and E.M. Moroz, *Makromol. Chem.* 184, 2421 (1983)
27. J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic, New York, 1979

28. V. Buscico, P. Corradini, L. D. Martino, "Polymerization of propene in the presence of $MgCl_2$ - supported Ziegler - Natta Catalysts, 1", *Makromol. Chem.*, 186 (1985)
29. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., Wiley, New York, chp. 8 (1981).
30. G. Natta, P. Pino, P. Caradimi, F. Dannuso, E. Mantica, and G. maroglio, " Crystalline high polymers of ' α -olefins", *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708(1955)
31. J.C.W. Chien, J.C. Wu, and C.I. Kuo, "Magnesium Chloride Supported High-Millage Catalysts for Polymerization", *J.Poly.Sci. Poly. Chem. Ed.*, 20, 2019-2032(1982)
32. N. Kashiwa, Iwakuni, Yoshihisa, Ushida," Process for Polymering or Copoymerizing Olefins", U.S. Patent 4,442,276(1984)
33. S.A. Sergeev, G.D. Bukatov, E.M. Moroz, and V.A. Zakharov, "X-ray Studies of Interaction between Magnesium Chloride and Ethyl Bezoate, Components of the Catalyst for Propylene Polymerization", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 21(3), 403-407(1982)
34. J.P. Hermans and P. Henriowle, U.S. Patent 4,210,738 (1980)
35. K. Soga, Y. Katumato, and T. Kagiya, *Polym. J.*, 5, 128 (1973)
36. J. Boor, *Macromol. Rev.*, 2 (1967)
37. J. Boor, "Review of recent on Ziegler -type catalysts" *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 9, 437 (1970)
38. P. Cossee, "Ziegler-Natta catalysts I. Mechanism of polymerization of ' α -olefin with Ziegler-Natta catalysts" *J. Catal.*, 3, 80 (1964)

39. E.J. Arlman, "Ziegler-Natta catalysts II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides" *J. Catal.*, 3, 89 (1964)
40. E.J. Arlman and P. Cossee, "Ziegler-Natta catalysts III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$ ", *J. Catal.*, 3, 99 (1964)
41. Y. Doi, M. Murata, and K. Yano, "Gas phase polymerization of propene with supported Ziegler catalyst", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21, 580 (1982)
42. K.Y. Choi, and W.H. Ray, "Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis", *J. Polym. Sci.*, 30, 1065 (1985)
43. T. Keii, Z. Suzuki, M. Tamura, M. Murata, and Y. Doi, "propylene polymerization with a magnesium chloride supported Ziegler catalyst", *Makromol. Chem.*, 183, 2285 (1982)
44. F. Patat and H. Sinn, *Angew. Chem.*, 70, 496 (1958)
45. H. Uelzmann, "Soluble complex from titanium tetrachloride and triisobutyl aluminium at $-78^\circ C$ " *J. Polym. Sci.*, 37, 561 (1959)
46. L.A.M. Rodriguez and H.M. Van Looy, "Highly stereospecific catalytic systems for the polymerization of α -olefins to isotactic polymers" *J. Polym. Sci.* 51,387 (1961)
47. Y.V. Kissin, S.M. Mezhevikovsky, and N.M. Chirkov, *Eur. Polym. J.*, 6,267 (1970)
48. V.W. Buls and T.L. Higgins, "A uniform site theory of Ziegler catalysis" *J. Polym-Sci.*, A1.8, 1024 (1970)
49. N.B. Chumaevskii, V.A. Zakharov, G.D. Bukatov, G.I. Zuznetzova and Y. I. Yermakov, *Makromol. Chem.*, 177, 747 (1967)

제 5 장 모사화 연구

제 1 절 서 론

모사화 (modelling) 연구는 실험적으로 얻은 결과를 이론적 해석으로 수학적 식을 이용하여 표현하여 반응기 운전 조건에 따른 중합물의 물성이나 중합 거동을 예측 할 수 있으므로 중요한 연구이다. 그러나 여러조건에 따른 많은 실험치를 얻어야 하며 광범위한 해석이 필요하므로 어려운 일이다. 즉 이론의 적용이란, 모사화 대상에 대한 확실한 이해가 선행되므로 많은 시간과 투자가 필요하다.

생성 고분자의 물성을 결정하기 위해서는 화학적, 물리적인 현상에 대한 정량적인 이해가 필요하다. 이것은 촉매 표면에서의 미시적인 화학적 반응과정, 물리적 과정과 중합반응기에서의 물질 및 열전달에 대한 해석을 필요로 한다. 화학적 공정은 반응속도론적 설명으로 촉매 활성점의 수와 특성, 흡착 현상, 공촉매 (cocatalyst)의 영향, 촉매의 비활성화 등에 대한 자료가 있어야 한다. 물리적 현상은 촉매 입자의 분열이나 이동, 단량체와 chain transfer agent의 확산 등에 대한 연구이다 [1-7,29-30].

중합공정에 대한 자세한 개념으로 부터 정량적 예측을 논리적으로 하려면 수학적 모델을 이용하여야 한다. 모델 연구의 과정은 중합 속도 실험 자료로 부터 수학적 모델을 세워 중합속도, 분자량 등을 예측한다. 또 다른 방법은 앞의 방법이 확산저항을

고려하지 않았는데 반하여, 중합되는 과정을 확산 저항의 영향이 큰 경우로 생각하여 이에 따르는 식의 전개로 분자량 등을 예측 한다 [8-12,25-26,31]. 거시적 연구로는 중합 반응기에 대한 운전조건에 대한 모델 연구도 진행되고 있다 [13,18-22,32].

이상에서 올레핀 중합 모델연구의 전체적인 연구 방향에 대하여 간단히 설명하였는데, 각각의 연구 자체가 독자적인 연구과제로 많은 시간이 필요로 한다. 본 보고서에서는 수학적 모델 연구에 대한 개요적인 설명과 중합 속도론적 해석에 의하여 중합 속도와 분자량에 대한 모사화연구를 수행 하였다.

제 2 절 모사화 연구에 관한 일반사항

1. 반응속도론 모델 연구

중합속도에 대한 연구는 그동안 많은 문헌에 보고 되고있다. 그동안의 연구를 정리하여 요약하면 다음과 같다.

Natta는 처음에 다음과 같이 단량체 압력과 촉매 농도에 1차 함수로 나타낸 중합속도식을 구하였다 [1].

$$R_p = k_p \exp(-E/RT) [Ti] P_{c_{2n6}} \quad (5-1)$$

불균일 촉매에서 반응물의 흡착은 중요한 현상이다. 고분자 사슬의 성장과정을 흡착되지 않은 단량체가 전이금속과 탄소의 결합에 삽입되는 모델로 나타내기도 한다. 이러한 모델은 촉매 흡착

표시되었다 [2].

$$R_p = \frac{k_p K_A [A][M]}{1 + K_A [A]} \quad (5-2)$$

흡착된 단량체와 촉매 활성점의 반응으로 Keii 등에 의해 설명되었다 [3].

$$R_p = \frac{k_p C^* K_M [M]}{1 + K_M [M]} \quad (5-3)$$

또한, Langmuir-Hinshelwood 모델로도 표시될 수 있다. 흡착된 알킬 화합물과 흡착된 단량체의 표면반응속도에 따른 모델로 Vesely 등에 의해 제안되었고, 식은 다음과 같다 [4].

$$R_p = k_p \frac{K_A K_M [A] [M]}{(1 + K_A [A] + K_M [M])^2} \quad (5-4)$$

Bohm은 지글러-나타 균일 및 불균일 촉매반응에 대한 일반적인 반응 과정을 설명하였다. 그는 다음과 같이 종합 속도식을 표시하였다 [5].

$$R_p = \frac{k_p k_a [M] \quad n^*/n_k}{(k_p + k_a) (a + b + c)} \quad (5-5)$$

식의 각 기호는 참고 문헌에 따른다.

최근 Choi 와 Ray 등은 시간에 따른 종합속도를 다음과 같이 표시하였다 [6,7].

$$R_p = k_p [M] \frac{K_A [A] \exp(-\tau t)}{1 + K_A [A]} \quad (5-6)$$

2. 확산저항 모델 연구

이 모델은 촉매 입자에있는 활성점이 같은 활성을 같다고 가정하고 단량체의 확산 저항으로 평균 분자량이 영향을 받는다는 모델이다. 즉, 촉매 활성점위에서 단량체의 농도가 시간과 위치에 따라서 그리고 입자의 구조에 따라 다른 이유에서 이러한 접근이 시도된다. 제안되어진 모델에는 Solid Core Model(SCM), Polymeric Core Model(PCM), Multigrain Model(MGM), Polymeric Flow Model(PFM) 등이 있다. 이러한 모델들은 출발하는 가정이 서로 다르다. 각각에 대하여 설명하면 다음과 같다 [8-12,24,25].

2-1. Solid Core Model

이 모델은 촉매핵을 중심으로 촉매가 깨어짐없이 고분자가 둥근 껍질로 고분자 반경이 계속 자라나는 모델이다. 단량체와 수소 등은 자라나는 고분자 껍질을 통하여 내부의 촉매 활성점으로 확산되어 간다. 이 모델의 그림은 다음그림 5.1과 같고, 가정은 중합이 촉매 표면에서만 일어난다는 것으로 단량체의 확산식은 다음과 같다.

$$E_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right), \quad r_c \leq r \leq r_p \quad (5-7)$$

여기서 M 은 단량체의 껍질에서의 농도이고, D_m 은 단량체의 effective

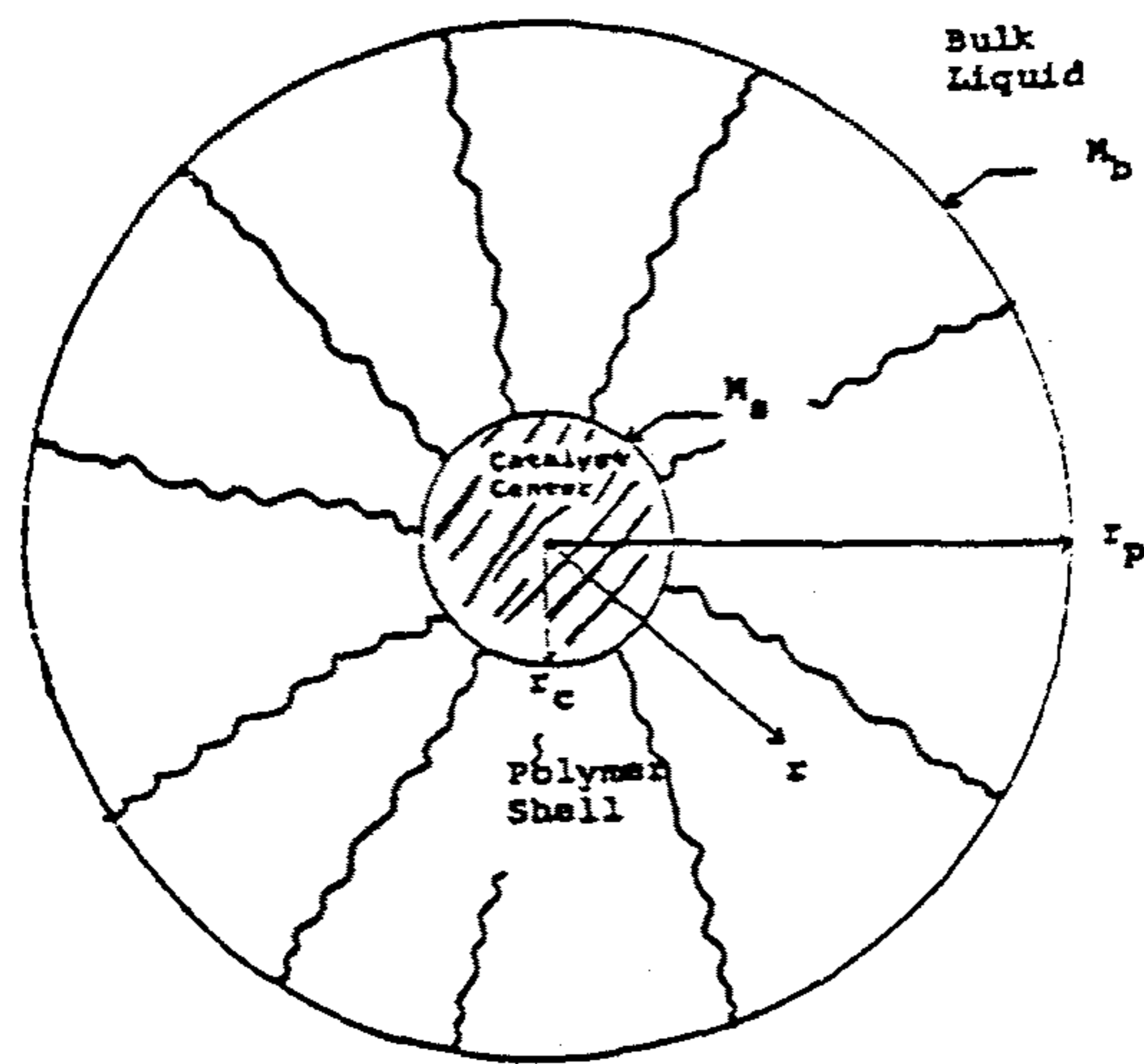


그림 5.1 The Solid Core Model for the catalyst particle.

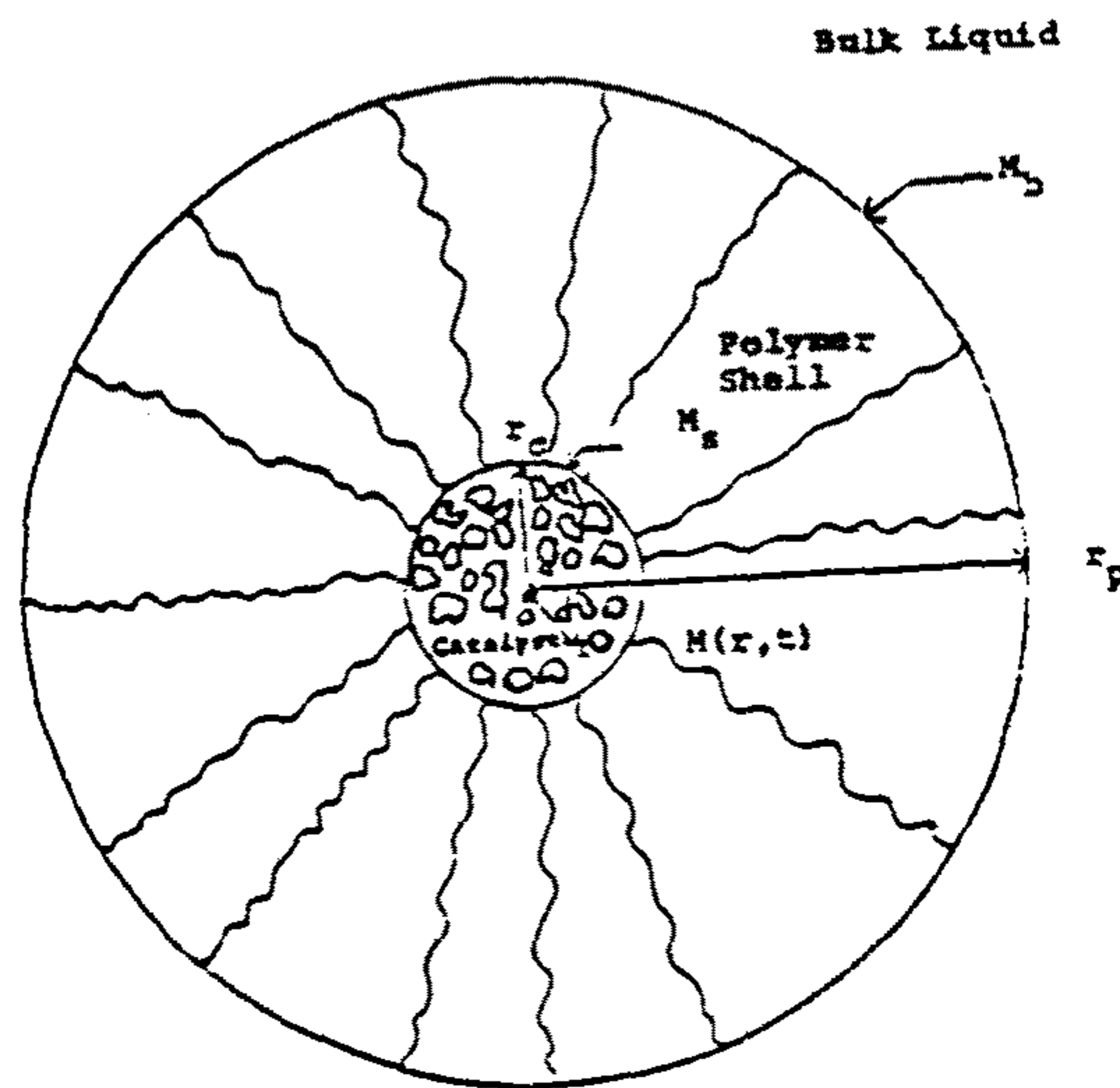


그림 5.2 The Polymeric Core Model for the catalyst particle.

diffusivity, E_v 는 공극 분율(void fraction)이다. 초기, 경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 r = r_c; & A_c D_m \frac{\partial M}{\partial r} = -V_c R_p \\
 r = r_p; & M = M_b \\
 t = 0; & M = M_b, \quad r_c \leq r \leq r_p
 \end{aligned} \tag{5-8}$$

위의 식을 풀게되면 촉매 표면에서의 단량체 농도를 구하게되고, 이로부터 중합속도를 구하게 된다. 그리고 평균 분자량이나 분포는 자라나는 고분자의 물질수지식으로부터 구하는데, 자세한 식은 뒷절의 분자량 모사화 연구에 기술되어 있다. 이어지는 여러 식을 연립하여 풀면 조건에 따른 평균 분자량이나 중합 속도를 구할수 있다. 그러나 이 모델은 실제 실험치와 잘 맞지 않는다 [8].

2-2. Polymeric Core Model

이 모델은 solid core model에 비하여는 실제에 약간더 가깝다. 촉매가 순간적으로 깨어져 일정 반경에 고분자와함께 분산되어 있고, 그 주위를 고분자로 둘러 쌓여 있는 모델로서 다음과 그림 5.2와 같다.

내부 구(sphere)에서의 단량체 농도식은 다음과 같다.

$$E_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - k_p C^* M$$

$$(0 \leq r \leq r_c) \quad (5-9)$$

이때 경계 조건은 다음과 같다.

$$r = 0 ; \frac{\partial M}{\partial r} = 0$$

$$r = r_c ; M = M_s$$

$$t = 0 ; M = M_b$$

$$(5-10)$$

밖의 구에서 단량체 농도식과 경계 조건은 다음과 같다.

$$E_v \frac{\partial M}{\partial t} = D_{m_2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right)$$

$$(r_c \leq r \leq r_p) \quad (5-11)$$

$$r = r_c ; M = M_s$$

$$r = r_p ; M = M_b$$

$$t = 0 ; M = M_b$$

$$(5-12)$$

2-3. Multigrain Model

이모델은 앞의 모델 들에 비하여 더욱 실제에 가깝다. 촉매입자가 깨어져 많은 작은 조각으로 고분자가 생성되어 고분자 입자 내에 촉매조각들이 분산되어 있는 형태이다. 그림 5.3와 같이 작은 고분자 입자가 모여 큰 입자를 이루는데, 중심에서의 같은 반경거리에있는 작은 입자의 반경이 같고, 큰 입자에서의 확산과 작은 입자 내에서의 확산이 다르게 나타난다.

큰 입자에서의 확산식과 경계조건은 다음과 같다.

$$E_v \frac{\partial M_L}{\partial t} = \frac{D_L}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r_L} \left(r_L^2 \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \right) - R_p \quad (5-13)$$

$$r_L = 0 ; \quad \frac{\partial M_L}{\partial r_L} = 0$$

$$r_L = r_p ; \quad M_L = M_b$$

$$t = 0 ; \quad M_L = M_b \quad (5-14)$$

작은 입자에 대한 확산식은 solid core model과 같다. 이모델에 따르면 확산계수와 촉매 깨짐의 정도가 주어진 반응조건에서 평균 분자량과 분자량 분포에 영향을 미친다.

2-4. Polymeric Flow Model

이 모델은 깨어진 촉매가 자라나는 고분자와 함께 팽창하는 형태로 그림 5.4와 같다.

단량체, 수소, 촉매의 확산식과 경계 조건은 다음과 같다.

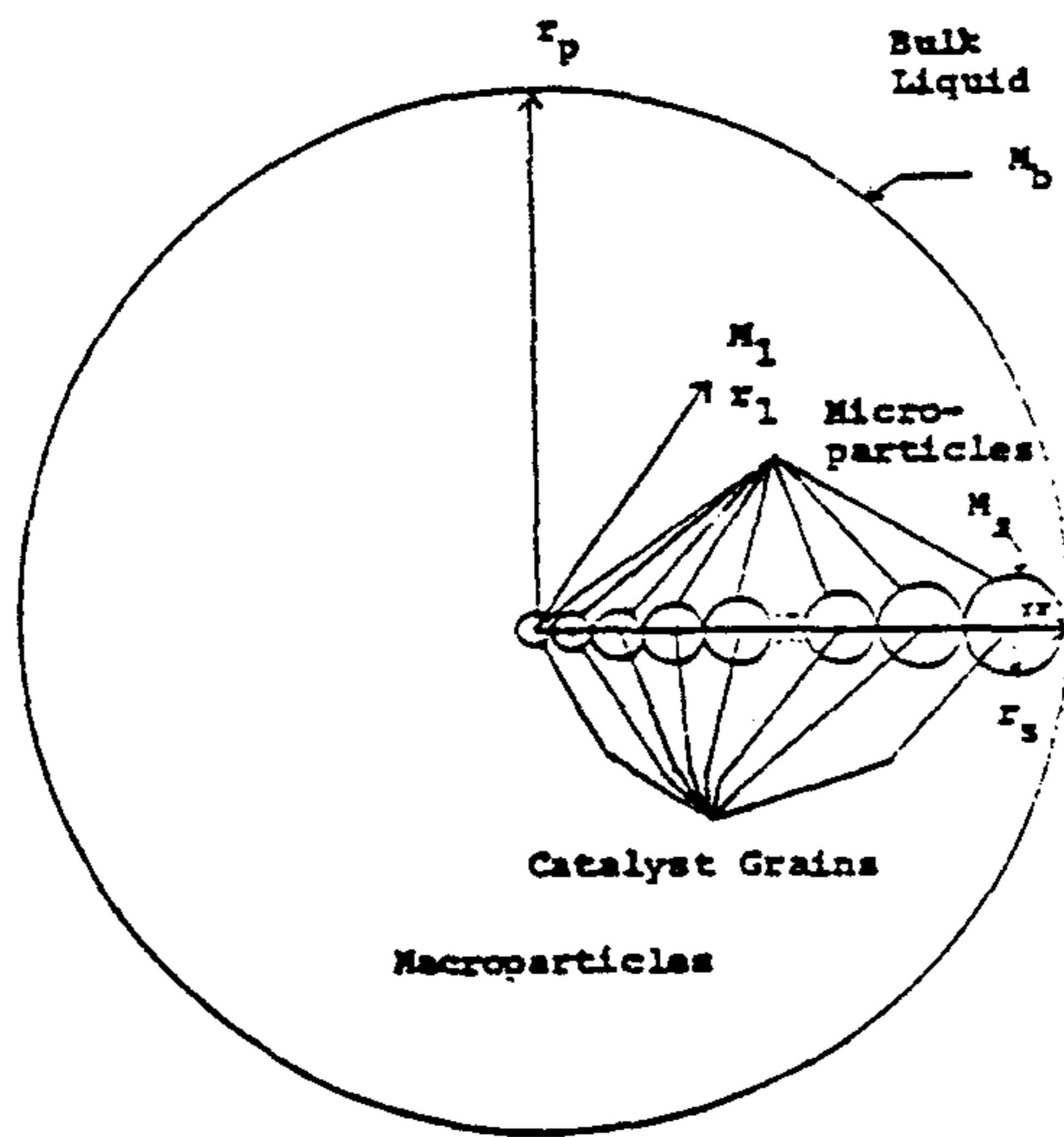


그림 5.3 The Multigrain Model.

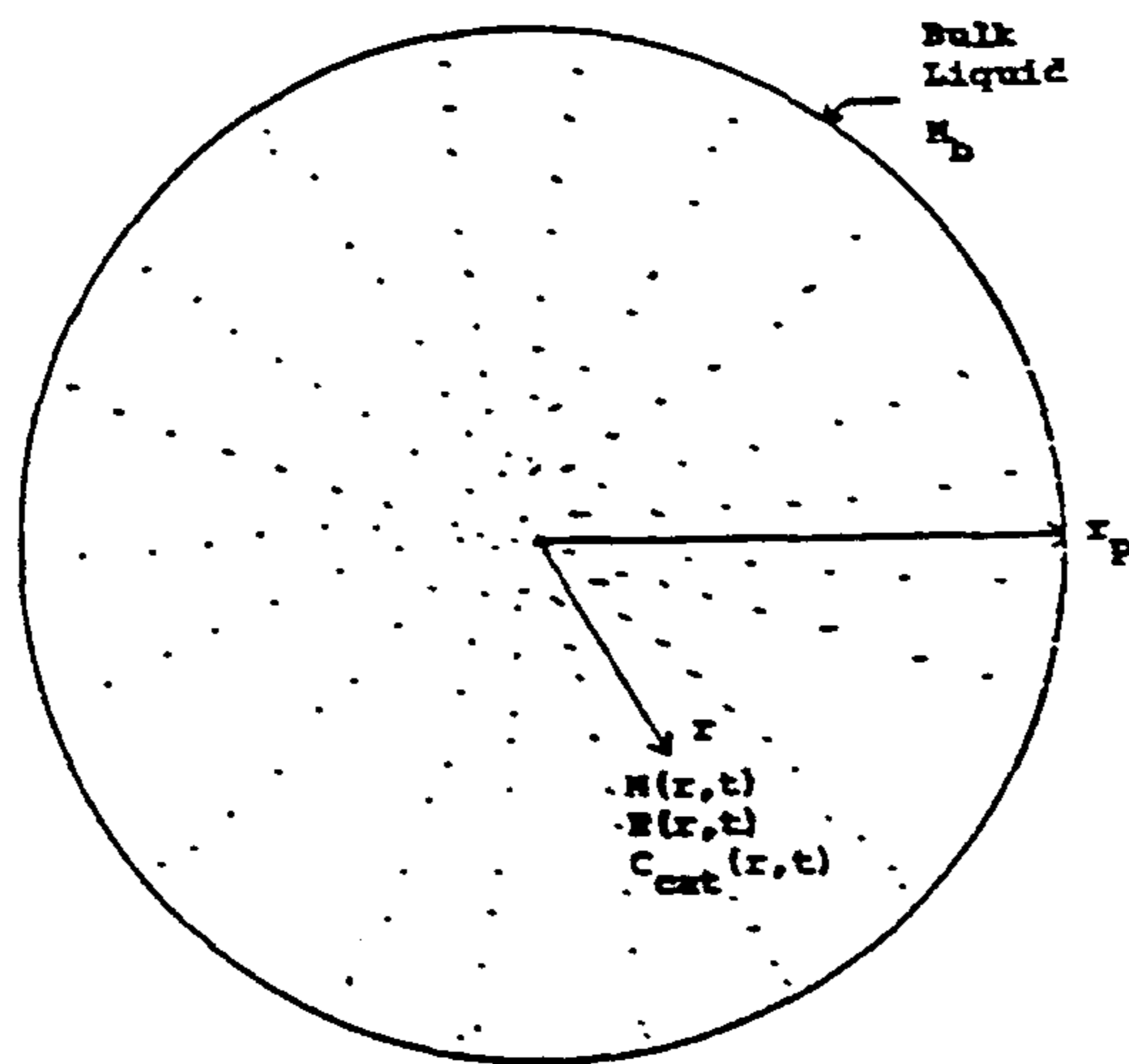


그림 5.4 The Polymeric Flow Model.

$$E_v \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{D_m}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - k_p C^* M \quad (5-15)$$

$$E_v \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{D_H}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial H}{\partial r} \right) - k_{tr,H} C^* H^{1/2} \quad (5-16)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (C^* v r^2) \quad (5-17)$$

$$r = 0 ; \frac{\partial M}{\partial r} = \frac{\partial H}{\partial r} = \frac{\partial C^*}{\partial r} = 0$$

$$r = r_p ; M = M_b ; H = H_b$$

$$t = 0 ; M = M_b ; H = H_b ; C^* = C_o \quad (5-18)$$

이상에서 확산저항에 따른 모델들을 검토하였다.

3. 반응기 모델 연구

불균일 지글러-나타 촉매에 의한 알파 올레핀 중합은 복잡한 촉매에서의 반응 메커니즘, 다량의 열방출, 입자간의 확산저항, 불순물 등에 의한 촉매의 활성감소에 영향을 받는다. 또한, 불균일 촉매에 의한 올레핀 중합과 관련된 속도론, 열전달현상에 대한 이해는 상업적인 올레핀 중합공정을 설계하는데 매우 중요하다. 비록 촉매 생산성과 많은 폴리머 물성들이 촉매 자체의 고유 특성에 크게 의존하지만, 반응기 조작 변수에 의해서도 영향을 받는다. 기상

올레핀 중합반응기를 설계할때, 액상 슬러리 공정에서 심각한 장애요인이 아닌 것들도 기상공정에서는 슬러리 공정과 물질 및 열전달 메커니즘이 다르기 때문에 반응기 설계에서 어려운 요소로 나타난다. 용매를 사용하지 않는 기상올레핀 중합 공정은 전통적인 액상 슬러리 공정보다 여러 가지 장점을 많이 가지므로 더 중요하며 점차 많이 사용되고 있다. 이러한 기상 중합 반응기를 사용하기 위해서는 고효율이고 선택도가 높은 촉매를 사용하는 것이 필연적이다. 또한 거대한 규모의 중합 공정의 성공은 주어진 촉매계에 대해서 원하는 중합조건에서의 조작과 정확한 반응기 설계에 의존한다 [18-21].

기상 중합을 위한 반응기를 설계하는데, 먼저 촉매의 특성이 고려되어야 한다. 기상올레핀 중합 반응기를 설계하는데 중요한 요인은 다음과 같다 [6,13,22].

- (1) 반응기에 도입되는 어떤성분들은 (특히, 모노머) 매우 순도가 높아야한다.
- (2) 반응기에서 화학적 물질의 수는 최소로 한정되어야한다.
- (3) 최대 수율의 고분자를 생성하기 위해서 반응속도론은 완전히 이용되어야한다.
- (4) 중합열 제거는 기상공정을 설계하는데있어서 가장 중요한 문제이다.

3-1. 기상올레핀 중합을 위한 유동층 반응기

최근에 들어와서 고효율성, 고선택성 촉매의 개발로 인하여 올레핀

중합은 현저히 진보되어 왔다. 상업적인 액상 슬러리 공정과 용액 공정과 함께 기상 중합 공정이 올레핀 중합을 위해서 오늘날 널리 사용되고 있으며, 기상 LLDPE공정은 300-500 psig 의 압력하에서 유동층 반응기를 주로 사용하고 있다. 그결과 공장 투자 비용과 에너지 소비 비용을 줄일수 있다. 그러나, 이러한 기상공정에 대하여 기체와 고체의 복잡한 흐름 특성, 불균일 중합의 속도론, 다양한 열 및 물질전달 메커니즘과 같은 동적 거동현상에대한 정보가 부족하기 때문에 기상 유동층 반응기에 대한 모사화 연구에 어려움이 많다. 아래 그림 5.5는 실린더형의 유동층 올레핀 중합 반응기이다. 촉매는 층에 주입되고, 생성된 고분자는 끊임없이 층의 높이가 일정하게 유지되는 속도로 반응기로 부터 제거된다. 또한 모노머와 수소는 반응기 바닥으로 부터 주입된다. 여기에 사용된 가정은 다음과 같다 [13].

- (1) 에멀션 상은 완전히 혼합되고 초기 유동 조건에서 일정한 공극(voidage)을 가진다.
- (2) 최소로 유동 시키고 남은 기체 흐름은 기포의 형태로 층을 통과하고, 기포는 구형이고, 균일한 크기이며, plug flow로 흐른다.&
- (3) 기포의 상은 항상 가상적인 정상상태 (quasi-steady state)이다.
- (4) 에멀션 상에서만 중합이 일어나며, 기포상에서는 반응이 일어나지 않는다.
- (5) 기포와 에멀션 상에서 물질 및 열전달은 층 높이(H)에 대해 일정한 속도로 일어난다. 기포크기의 평균값과 물질 및 열전달 변수들의 평균값들은 실험이나 문헌으로 부터 구하여 사용한다.

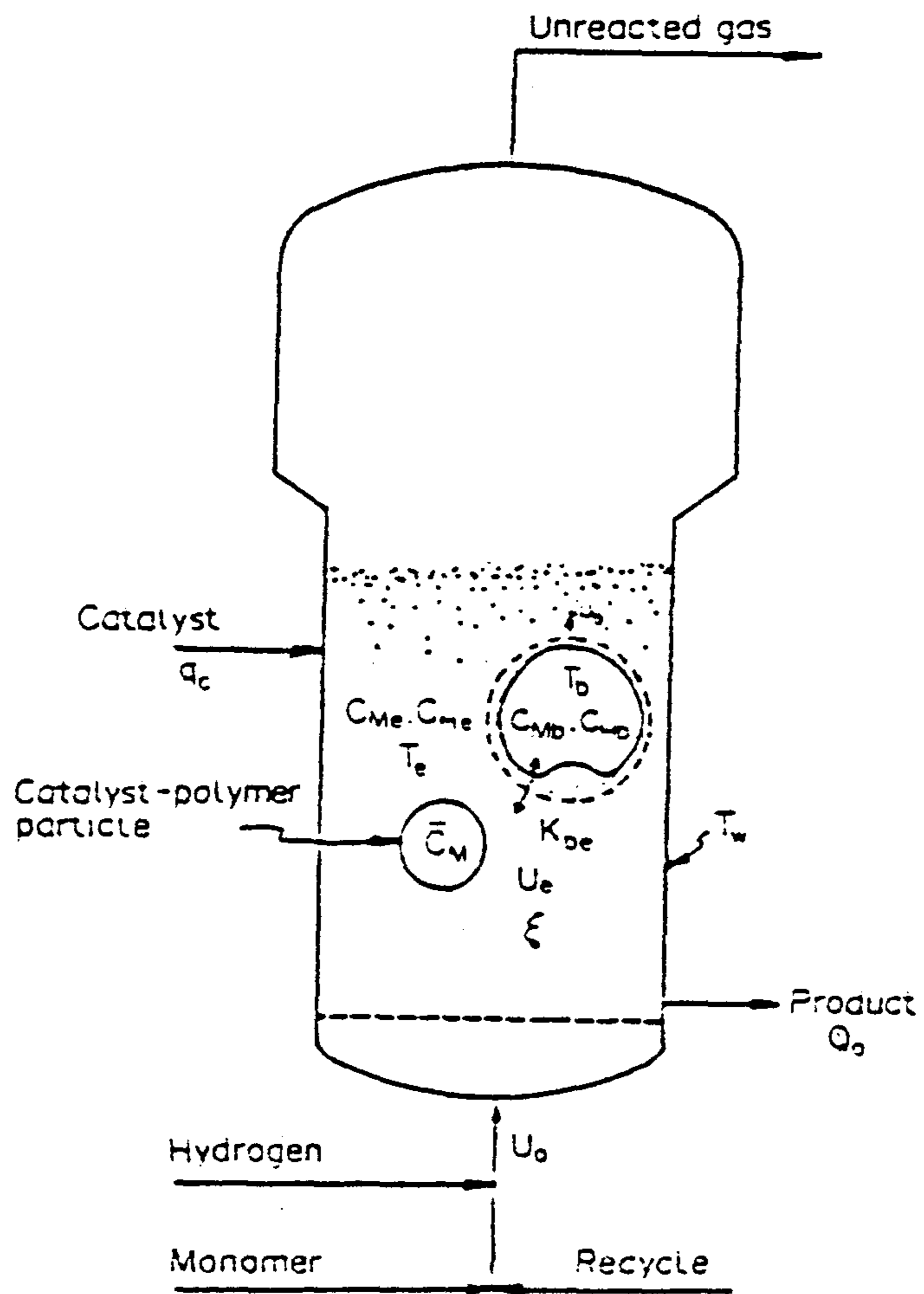


그림 5.5 Schematic illustration of fluidized bed olefin polymerization reactor model.

- (6) 고체 고분자 입자와 에멀션상 사이에 있는 물질 및 열전달 저항은 무시 할 수 있다.
- (7) 고체의 세척(elutration)은 발생하지 않는다.
- (8) 촉매 주입은 연속적이다.
- (9) 생성물 제거 속도 (Q_0)는 층 높이 (H)를 일정하게 유지하기 위해서 항상 조절된다.
- (10) 촉매의 활성 감소는 없다.

물질 수지식

Bubble phase (monomer)

$$\frac{dC_{Mb}^*}{dz} = \frac{K_{be}}{U_b} (C_{Me} - C_{Mb}^*) \quad (5-19)$$

Emulsion phase (monomer)

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Me}}{dt} = & \frac{U_e}{H} (C_{Mo} - C_{Me}) + \frac{K_{be} \delta^*}{\epsilon_{mf} (1-\delta^*)} (\bar{C}_{Mb} - C_{Me}) \\ & - \frac{1}{\epsilon_{mf}} k_p(T) \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) X_{cat} C_{Me} \\ & - \frac{Q_0 C_{Me}}{A H (1-\delta^*)} \end{aligned} \quad (5-20)$$

Emulsion phase (catalyst)

$$\frac{dX_{cat}}{dt} = \frac{q_c}{A H (1-\delta^*)(1-\epsilon_{mf})\rho_s} - \frac{Q_o X_{cat}}{A H (1-\delta^*)} \quad (5-21)$$

에너지 수지식

Bubble phase

$$\frac{d}{dz} \{ C_{Mb}(T_b - T_{ref}) \} = \frac{H_{be}}{U_b C_{pg}^*} (T_e - T_b) \quad (5-22)$$

Emulsion phase

$$\begin{aligned} & \{ (1 - \epsilon_{mf}) \rho_s C_{ps}^* + \epsilon_{mf} C_{Me} C_{pg}^* \} \frac{dT_e}{dt} = \\ & - (T_e - T_{ref}) \epsilon_{mf} C_{pg}^* \frac{dC_{Me}}{dt}, \\ & - \frac{\epsilon_{mf} U_e C_{Me} C_{pg}^*}{H} (T_e - T_f) + \frac{H_{be} \delta^*}{1 - \delta^*} (\bar{T}_b - T_e) \\ & + (-\Delta H_f) k_p(T) \rho_s (1 - \epsilon_{mf}) X_{cat} C_{Me} \\ & - \frac{Q_o (1 - \epsilon_{mf}) \rho_s C_{ps}^* (T_e - T_{ref})}{A H (1 - \delta^*)} \\ & - \frac{Q_o \epsilon_{mf} C_{pg}^* C_{Me} (T_e - T_{ref})}{A H (1 - \delta^*)} - \frac{\pi D}{A} h_w (T_e - T_w) \end{aligned} \quad (5-23)$$

초기 및 경계조건

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad & \text{at } t'=0, \quad C_{Me} = C_{Me}(0) \\ & X_{cat} = X_{cat}(0) \\ & T_e = T_e(0) \\ \text{B.C.} \quad & \text{at } z^* = 0, \quad C_{Mb} = C_{Mb0} \\ & T_b = T_{b0} \end{aligned} \tag{5-24}$$

위의 식들은 무차원 변수를 이용하여 간단히 한 후에 연립하여 풀면 반응기에서의 농도항, 온도 등을 구하게 된다.

4. 공중합 반응의 확률 모델 연구

각 단량체의 부가에 대한 확률적 모델은 크게 3가지로 나누어진다. 즉, Chain-end Growing Dependent Model, Catalyst-Dependent Model 그리고 Stereoblend Model 이다 [14].

4-1. Chain-end Model

이 모델은 고분자 사슬에 모노머가 붙을때 성장하는 사슬의 끝 부분에 의하여 영향을 받는 것을 말한다. 가장 기본적인 형태는 Bernoullian model로서 어떤 규칙성이 없이 사슬이 성장한다는 것으로 One-parameter model 이다. 다음은 1차 Markovian process로

사슬의 끝 부분 한개가 영향을 주는 것으로 2 변수 모델이다. 이것은 Terminal copolymerization model 이라고도 하는데, 두가지 모노머 M1, M2가 공중합할때 4가지의 성장과정은 다음과 같다.



반응될 확률은 다음과 같다.

$$P_{11} = \frac{k_{11} (-M1.)(M1)}{k_{11}(-M1.)(M1) + k_{12}(-M1.)(M2)} = \frac{1}{1 + M2/r_1 (M1)} \quad (5-29)$$

$$P_{21} = \frac{k_{21} (-M2.)(M1)}{k_{21}(-M2.)(M1) + k_{22}(-M2.)(M2)} = \frac{1}{1 + r_2 (M2)/M1} \quad (5-30)$$

P21과 P22도 같은 형식이다.

$$P_{21} + P_{22} = 1 \quad (5-31)$$

반응 확률과 반응성비에 의하여 고분자 사슬에 모노머가 어떻게 배열되어 있는 지를 알수 있다.

공중합 형태	반응성비	반응확률
alternating	$r_1 r_2 = 0$	$P_{12} = P_{21} = 1$
random	$r_1 r_2 = 1$	$P_{12} + P_{21} = 1$
block	$r_1 r_2 > 1$	$P_{12} = P_{21} = 0$

2차 Markovian process는 다음과 같은 8개의 변수로 나타내는데 이 중 4개는 종속 변수이다 [15].

$$\begin{array}{lll}
 \alpha = P_{111} & \alpha = P_{112} & \alpha + \alpha = 1 \\
 \beta = P_{121} & \beta = P_{122} & \beta + \beta = 1 \\
 \gamma = P_{211} & \gamma = P_{212} & \gamma + \gamma = 1 \\
 \delta = P_{221} & \delta = P_{222} & \delta + \delta = 1
 \end{array}$$

$$P_{111} = \frac{r_1 C_1}{r_1 C_1 + C_2} \quad P_{211} = \frac{r_1' C_1}{r_1' C_1 + C_2} \quad (5-32)$$

$$P_{121} = \frac{C_1}{C_1 + r_2' C_2} \quad P_{221} = \frac{C_1}{C_1 + r_2 C_2} \quad (5-33)$$

여기서 $r_1 = k_{111}/k_{112}$, $r_1' = k_{211}/k_{212}$, $r_2 = k_{222}/k_{221}$, $r_2' = k_{122}/k_{121}$ 이고 C 는 농도이다.

4-2. Catalyst Control Model

이 모델 중 잘 알려져있는 것은 이성 활성점 모델 (enantiomeric-sites model)이다. 촉매의 활성점이 서로 다른 것이 있다는 모델로서 d- 와 l- preferring sites가 어떤 비라는 가정을 기초로 하고있다. 이러한 모델에서는 configuration이 촉매 활성점에만 의존하고, 성장하는 사슬의 끝부분에 따른 영향은 무시한다.

4-3. Stereoblend Model

이 모델은 2가지 이상의 활성점이 있는데, 한쪽은 고분자 사슬의 끝부분에 영향을 받고, 또 다른 활성점들은 활성점의 성질에 영향을 받는다는 모델이다. 앞에서 설명한 두가지 경우를 합한 형태의 모델이다.

5. 모사화를 위한 열역학적 자료

올레핀의 슬러리 중합은 고체 촉매, 슬러리 용액, 기체 단량체의 3상이 존재하게 된다. 슬러리 중합의 기액상에서 반응물의 농도는 기액 평형 계산으로 부터 적절히 예측할 수 있다. 이러한 기액 평형

계산을 위한 방법으로 Chao-Seader method를 설명하면 다음과 같다 [12].

이 방법은 존재하는 각성분에 대한 K값을 계산하기 위하여 3가지 열역학적 변수를 사용한다.

$$K_i = y_i/x_i = \nu_i \gamma_i / \phi_i \quad (5-34)$$

(ν_i : i 번째 성분의 액상 fugacity 계수)

$$\log \nu^0 = \log \nu^{(0)} + \omega \log \nu^{(1)} \quad (5-35)$$

$$\begin{aligned} \log \nu^{(0)} = & A_0 + A_1/T_r + A_2/T_r + A_3/T_r^2 + A_4/T_r^3 + \\ & (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r + (A_8 + A_9 T_r) P_r \\ & - \log P_r \end{aligned} \quad (5-36)$$

$$\begin{aligned} \log \nu^{(1)} = & -4.29893 + 8.65805 T_r - 1.2206/T_r \\ & -3.15224 T_r^2 - 0.025 (P_r - 0.6) \end{aligned} \quad (5-37)$$

활성계수는 다음과 같다.

$$\log \gamma = \nu_i (\delta_i - \bar{\delta})^2 / RT \quad (5-38)$$

$$\bar{\delta} = \sum x_i V_i \delta_i / \sum x_i V_i \quad (5-39)$$

Redlich-Kwong 상태 방정식은 다음과 같다.

$$P = RT/(V-b) - a/\{ T^{1/2}V(V+b) \} \quad (5-40)$$

실험적 혼합법칙에서

$$a = \sum \sum (y_i y_j a_{ij}) \quad (5-41)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (5-42)$$

기상 성분 fugacity 계수를 풀기 위하여 Redlich-Kwong 방정식은 다음과 같이 쓰여진다.

$$Z = 1/(1+h) - a (h/(1+h))/(bRT^{3/2}) \quad (5-43)$$

$$h = bP/(ZRT) \quad (5-44)$$

Z와 h의 값들은 fugacity 계수를 구하기 위하여 사용되었다.

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & (b_i/b) (Z-1) - \ln (Z-Zh) \\ & + a(b_i/b - (2/a)(\sum y_k a_{ik})) \ln (1+h)/(bRT^{3/2}) \end{aligned} \quad (5-45)$$

이러한 관계식은 단량체, 수소, 노르말 헥산에 대한 증기압 계산을 수행하기 위하여 사용되었다. 다음 그림 5.6은 연쇄적인 계산을 위한 흐름도이다.

제 3 절 중합속도 모사화

1. 속도 모델식

본 model에서는 모노머 확산의 영향을 무시하였고, 같은 활성을 갖는 활성점이 생성, 소멸, 재생된다는 가정하에서 kinetic model을 설정하였다. 또한 이 반응모델은 개시반응, 성장반응, 연쇄이동과 정지반응, 재활성화반응 및 소멸반응으로 나누었다.

개시반응은 Ti 화합물로 이루어진 예비활성점 (S, surface site) 이 $AlEt_3$ 와 반응하여 착물(complex)을 형성함으로써 활성점(C^*)으로 바뀌며, 성장반응에서는 이 활성점에 모노머가 반응하여 고분자가 생성되고, 연쇄이동반응은 활성점과 고분자의 결합이 수소, 모노머, $AlEt_3$ 등에 의해서 끊어져서 정지반응이 일어나게 된다. 또한 활성점의 재활성화반응과 소멸반응이 동시에 일어난다.

앞에서 설명한 kinetic model은 다음과 같다.

개시반응

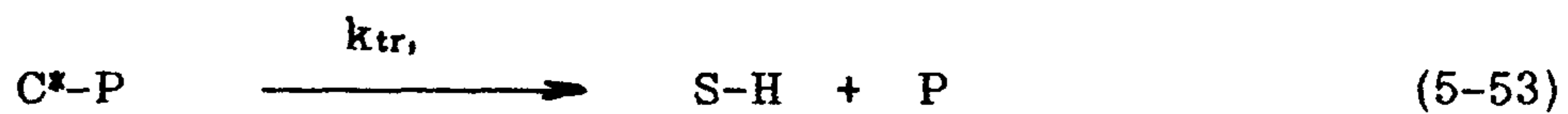
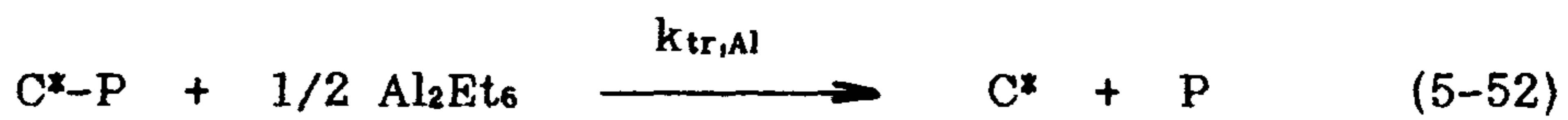


성장반응

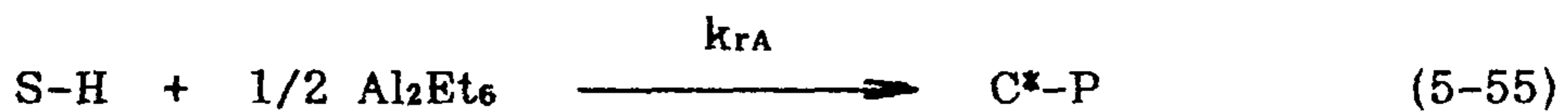
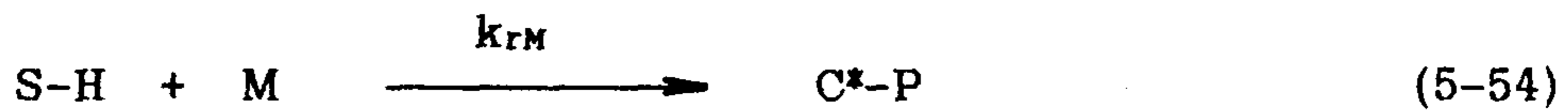




연쇄이동과 정지반응



재활성화반응



소멸반응



2. 물질수지식

앞의 kinetic model에서 각 성분에 대한 semi-batch process의 mass balance는 다음과 같다.

$$\frac{d[S]}{dt} = k_i[S][Al_2]^{1/2} \quad (5-58)$$

$$\frac{d[c^*]}{dt} = k_i[S][Al_2]^{1/2} - k_p[C^*][M] + k_{tr,H}[C^*-P][H_2]^{1/2} + k_{tr,Al}[C^*-P][Al_2]^{1/2} + k_{tr,M}[C^*-P][M] \quad (5-59)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[C^*-P]}{dt} = & k_p[C^*][M] - k_{tr,M}[C^*-P][M] - k_{tr,Al}[C^*-P][Al_2]^{1/2} \\ & - k_{tr,H}[C^*-P][H_2]^{1/2} - k_{tr}[C^*-P] - k_d[C^*-P] \\ & - k_{dH}[C^*-P][H_2]^{1/2} \end{aligned} \quad (5-60)$$

$$\frac{d[S-H]}{dt} = k_{tr}[C^*-P] - k_{rM}[S-H][M] - k_{rA}[S-H][Al_2]^{1/2} \quad (5-61)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{tr,H}[C^*-P][H_2]^{1/2} + k_{tr,M}[C^*-P][M] + k_{tr,Al}[C^*-P][Al_2]^{1/2} + k_{tr}[C^*-P] \quad (5-62)$$

$$\frac{d[CI]}{dt} = k_d[C^*-P] + k_{dH}[C^*-P][H_2]^{1/2} \quad (5-63)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -1/2 (k_{tr,H}[C^*-P][H_2]^{1/2} + k_{rH}[C^*][H_2]^{1/2}) \quad (5-64)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Al_2]}{dt} = & -1/2 (k_i[S][Al_2]^{1/2} + k_{tr,Al}[C^*-P][Al_2]^{1/2} \\ & + k_{rA}[S-H][Al_2]^{1/2}) \end{aligned} \quad (5-65)$$

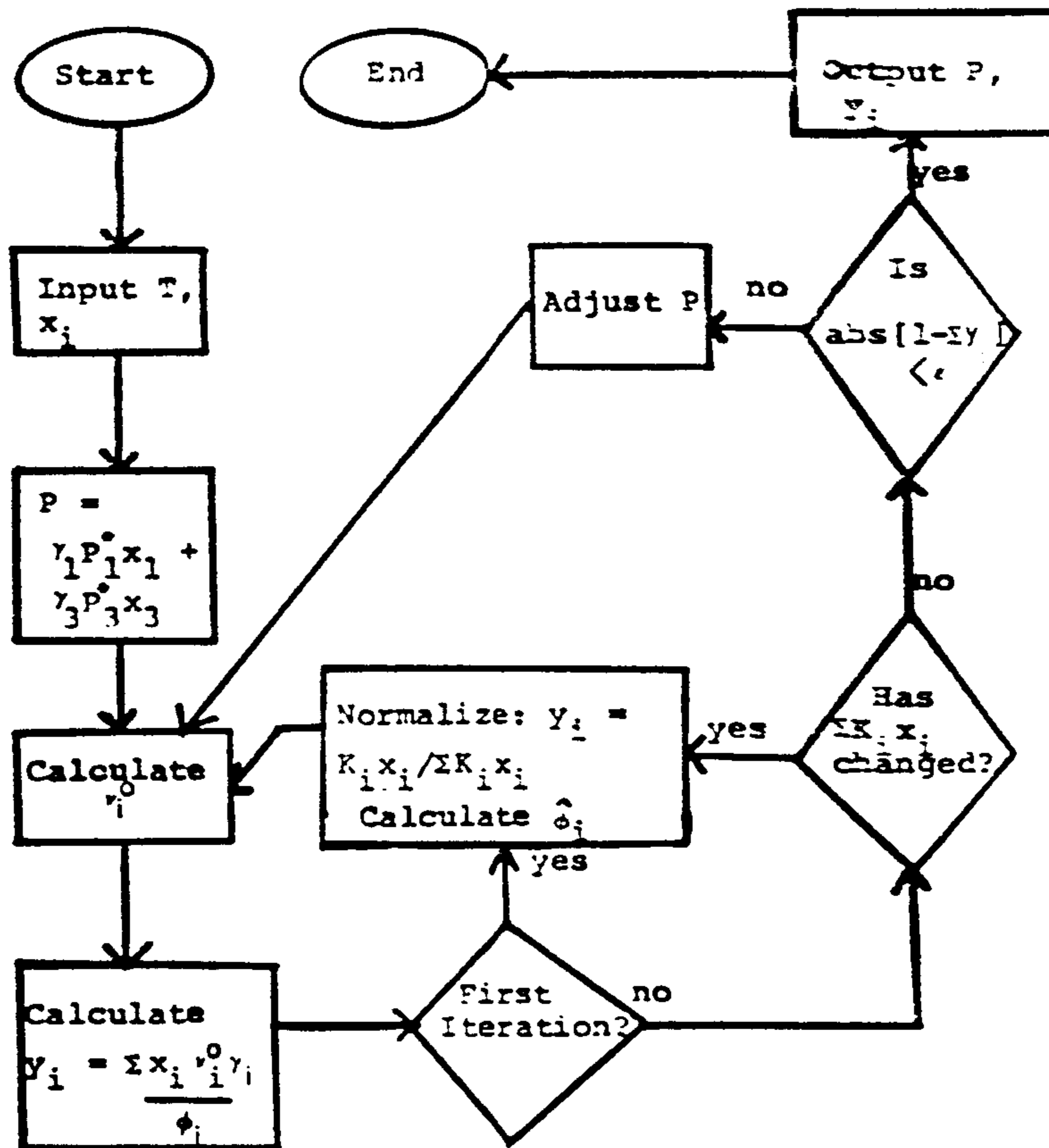


그림 5.6 Bubble pressure calculation using the Chao-Seader method.

중합속도를 추정하기 위해서는 위의 비선형 상미분 방정식들을 연립하여 풀어야 한다. 이것을 풀기 위하여 IMSL package의 Gear method를 이용하였다(Appendix B). 결과적으로 비정상 상태의 시간에 따른 중합속도를 얻을 수 있고 이것은 촉매에 의한 올레핀 중합의 특성과 반응기 설계에 중요한 자료로 사용되어진다.

3. 속도 상수

모사화를 수행하기 위해서는 속도상수와 반응 활성화 에너지 등의 값이 필요하다. 이러한 상수값들을 본 연구 수행과정중 실험으로 얻은 값과 (Appendix A) 문헌지에서 인용하였고, 얻을 수 없는 것은 가정하였다. 필요한 상수값들을 다음 표 5.1에 정리하였다 [26,28].

4. 중합속도 모사화 결과와 실험치의 비교

그림 5.7과 그림 5.8은 알루미늄 알킬 농도와 온도의 변화를 임의로 주어 모의실험한 결과를 나타낸다. 알킬화합물은 주촉매를 활성화 시키는 공촉매의 역할을 하게 되는데 농도에 따른 중합속도의 변화를 보여주고 있다. 중합온도는 촉매활성 반응과 고분자 성장반응 속도를 증가시키는 데 이러한 특성을 잘 보여준다. 그러나 그림의 온도범위 이상의 높은 온도에서는 촉매의 변형 또는 분해로

Table 5-1. Reference values for computer simulation.

parameter	value	unit
k_i	0.05	$\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\text{s}$
k_p	9.6×10^6	$\text{cm}^3/\text{mol s}$
$k_{tr,M}$	840	cm^3/mols
$k_{tr,H}$	727	$\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\text{s}$
$k_{tr,Al}$	98	$\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\text{s}$
k_d	0.02	1/s
E_i	12	kcal/mol
E_p	10	kcal/mol
$E_{tr,M}$	18	kcal/mol
$E_{tr,H}$		
$E_{tr,Al}$		

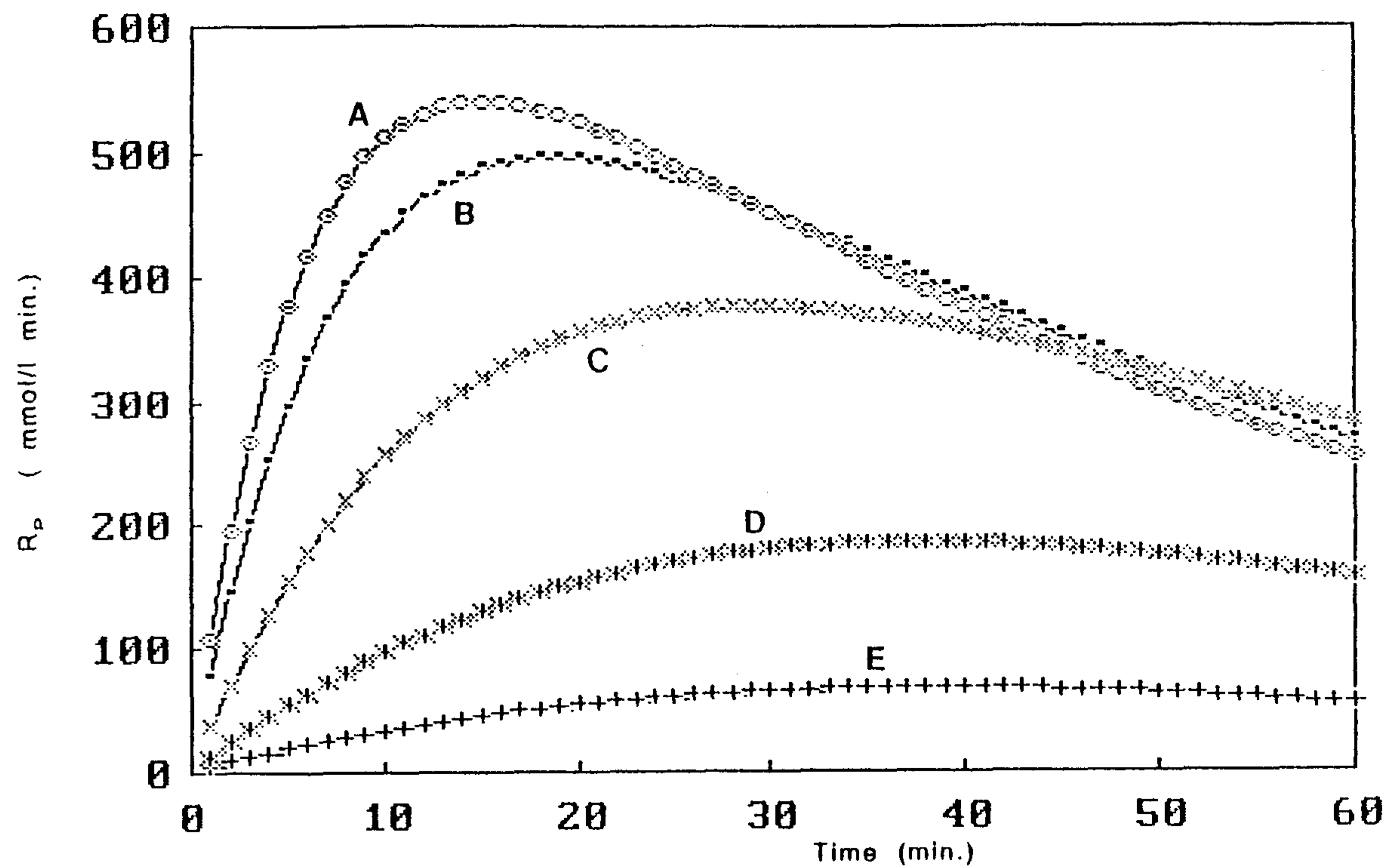


Fig. 5-7 Effect of $AlEt_3$ concentration on the polymerization rate. Polymerization conditions : $T = 80^\circ C$, $[Ti] = 0.015$ mmol/l, $[H_2] = 0$ mmole/l, $[M] = 100$ mmole/l, $[AlEt_3] =$ (A) 10; (B) 5; (C) 1; (D) 0.1; (E) 0.01 mmol/l

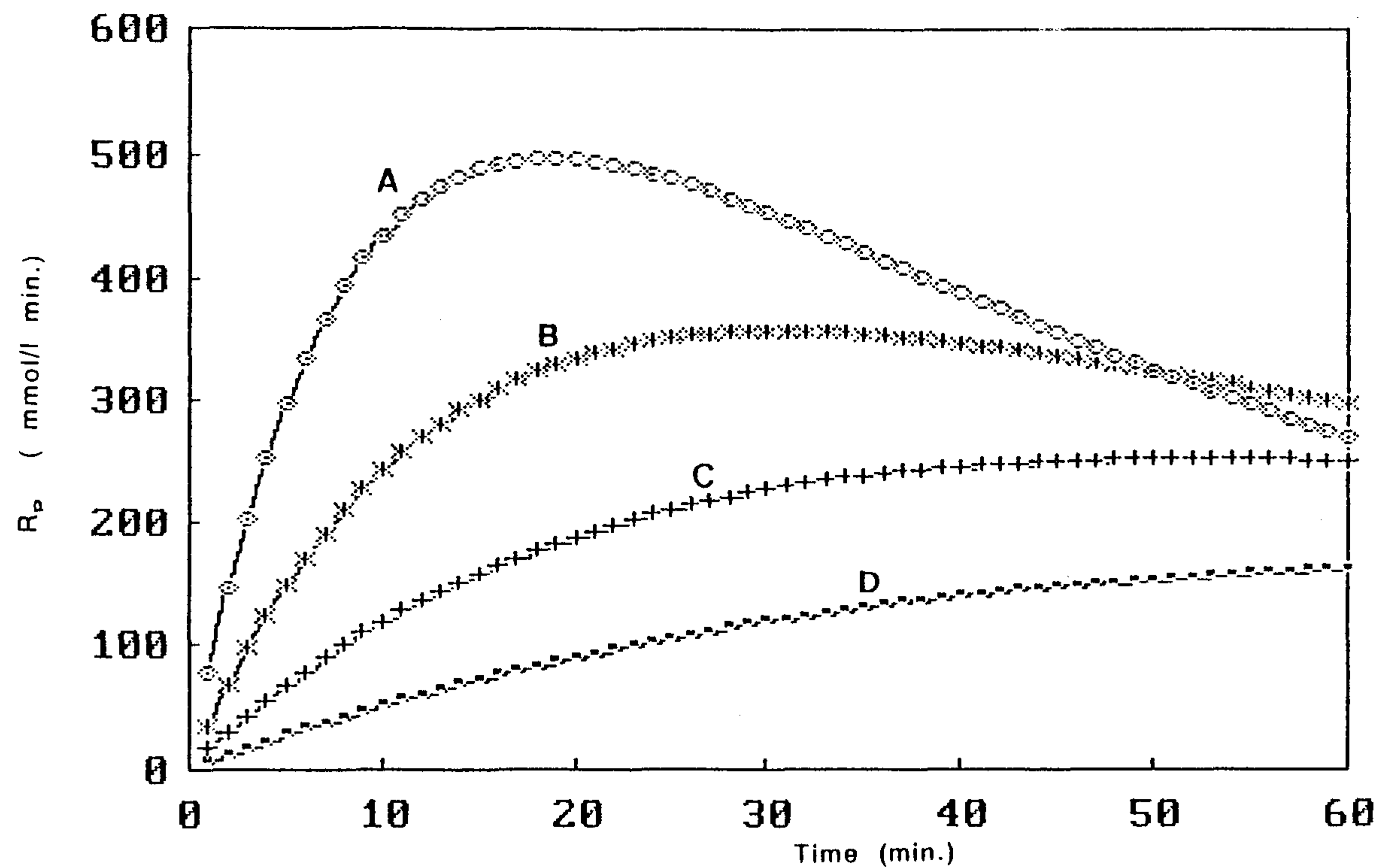


Fig. 5-8 Effect of temperature on the polymerization rate. Polymerization conditions : $[Ti] = 0.015$ mmol/l, $[H_2] = 0$ mmole/l, $[M] = 100$ mmole/l, $[AlEt_3] = 5$, $T =$ (A) 80; (B) 70; (C) 60; (D) 50 °C

인하여 중합속도가 떨어지는데 이에 대한 현상은 모사화 식에 고려되지 않았다.

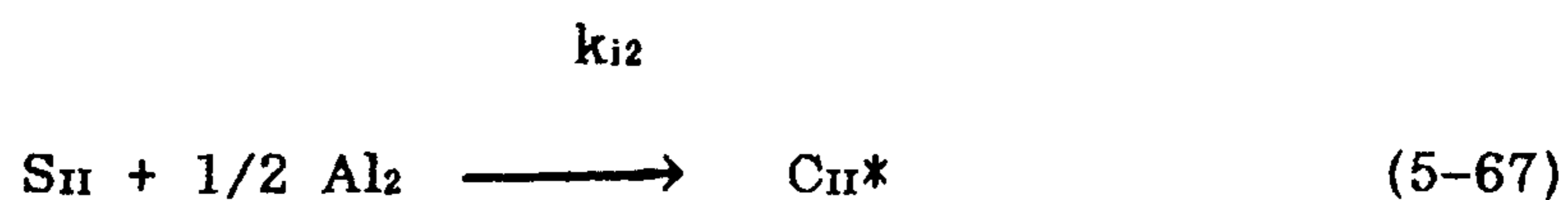
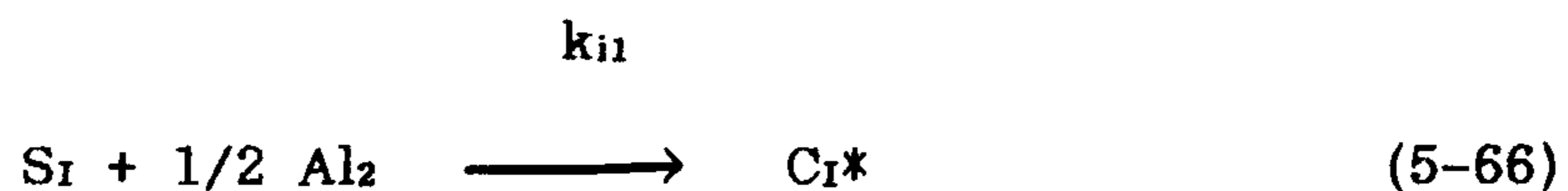
그림 5.9, 5.10, 5.11은 여러 조건에 따른 모사화 결과와 실제 실험치를 비교한 것으로서 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 이 모델이 중합되는 과정을 잘 설명하고 있다고 볼 수 있다.

5. 이질활성점 모사화

폴리 프로필렌 중합속도의 감쇄(decay) 현상은 급격하고 시간이 지난 후에 일정해지는 것을 보여준다. 이러한 중합속도 변화에 대해서는 앞의 모델로는 설명하기가 어렵다. 본 보고서에서는 서로 다른 두종류의 활성점 모델을 제안 하고 모사화를 하였다. 서로 다른 활성점이 존재한다는 것은 최근의 계속된 연구에서도 밝혀지고 있다 [16,23,27].

활성점의 특성이 2차 감쇄하는 것과 감쇄하지않는 활성점으로 나누어 존재한다고 보고 각각의 활성점에 대하여 반응식을 써보면 다음과 같다.

활성점 생성반응



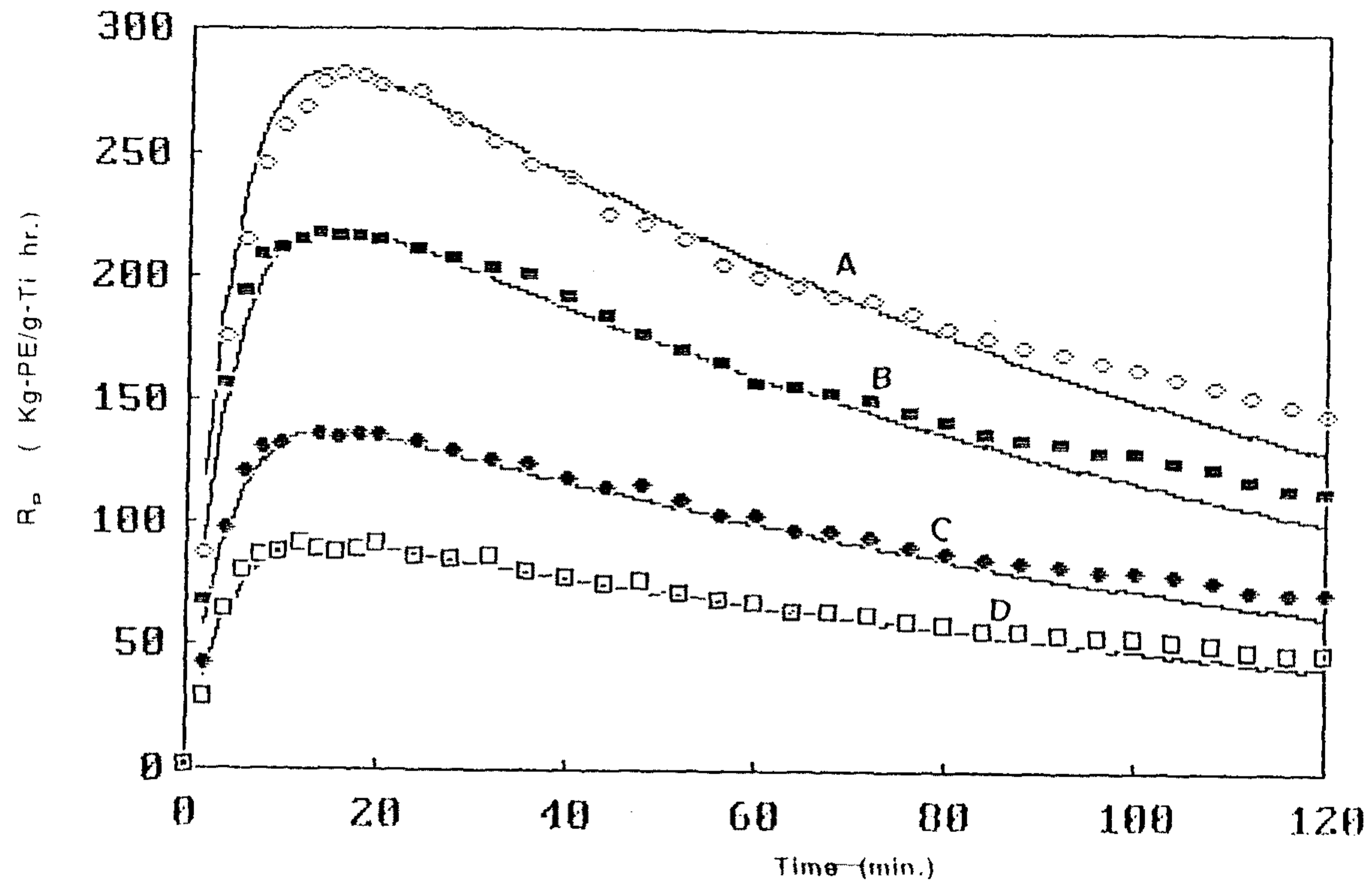


Fig. 5-9 Simulation results for the rate of propagation with various monomer concentration. Polymerization conditions : $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ti}] = 0.01785 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2] = 0$, $[\text{AlEt}_3] = 3.6 \text{ mmole/l}$, $[\text{M}] = (\text{A}) 428$; $(\text{B}) 332$; $(\text{C}) 207$; $(\text{D}) 138 \text{ mmol/l}$ (point = exp., line = cal.)

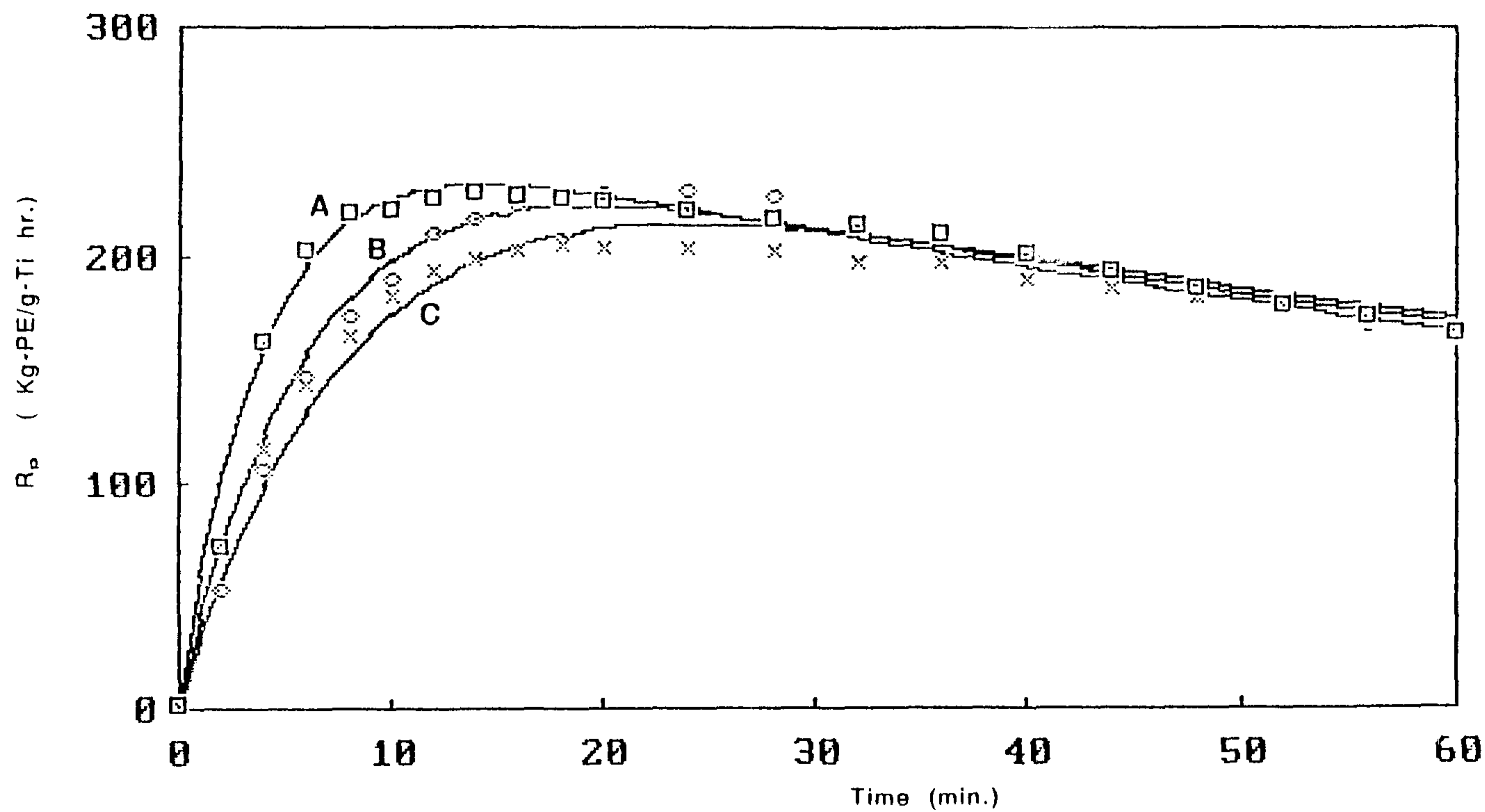


Fig.5-10 Simulation results for the rate of propagation with various AlEt_3 concentration. Polymerization conditions : $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{Ti}] = 0.01785 \text{ mmol/l}$, $[\text{H}_2] = 0$, $[\text{M}] = 332 \text{ mmol/l}$, $[\text{AlEt}_3] = (\text{A}) 4.35$; $(\text{B}) 1.93$; $(\text{C}) 0.92 \text{ mmol/l}$ (point = exper., line = cal.)

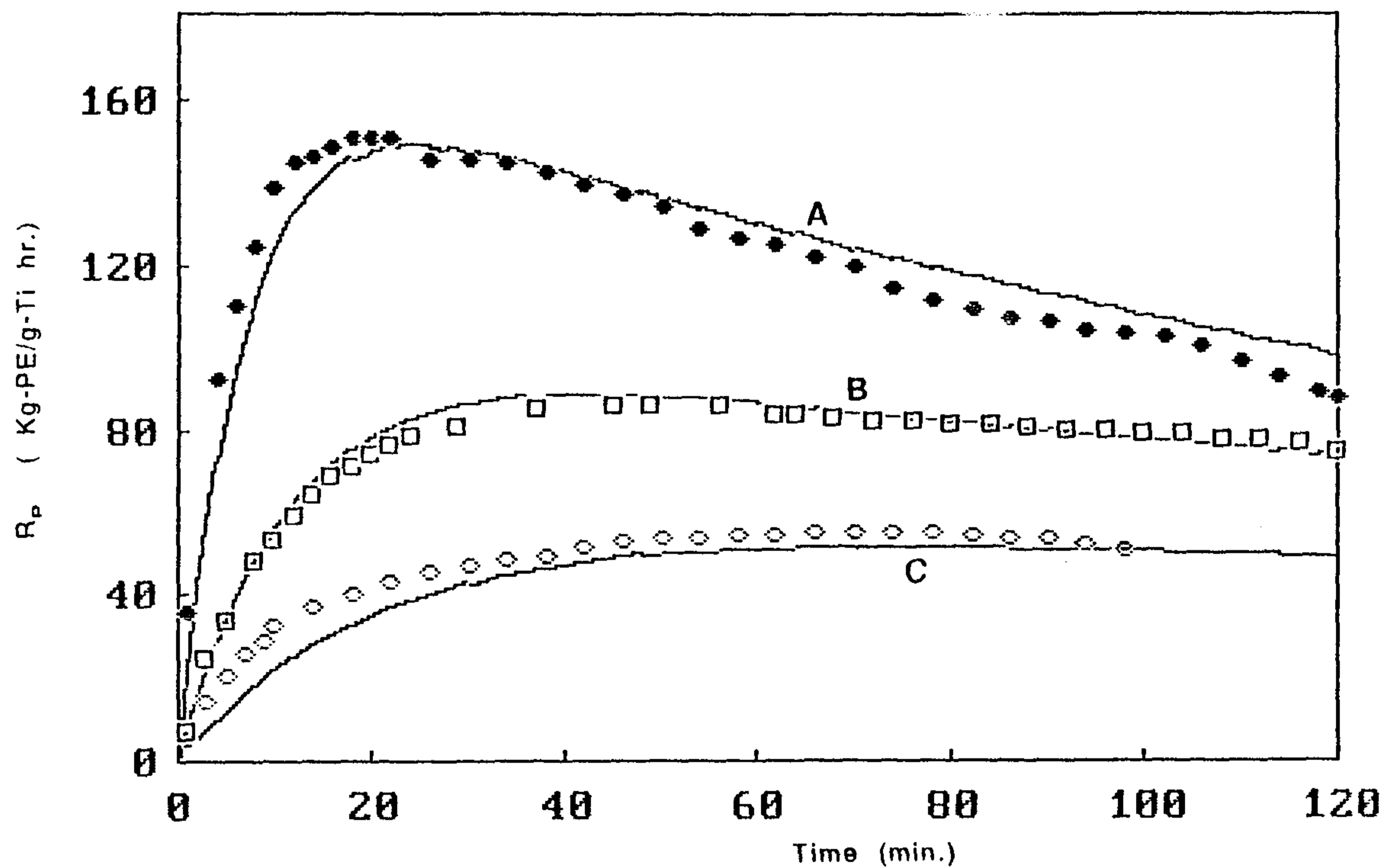


Fig. 5-11 Simulation results for the rate of propagation with various temperature. Polymerization conditions : $[Ti] = 0.01785$ mmol/l, $[H_2] = 0$, $[AlEt_3] = 3.6$ mmole/l, $[M] = 428$, $T =$ (A) 70; (B) 60; (C) 50°C (point = exper., line = cal.)

비활성화 반응



위의 식을 이용하여 풀면 종합속도를 구할 수 있는데, Chien의 문헌에 따른 속도상수를 대입하여 문헌의 결과와 비교 하여 다음 그림 5.12, 5.13, 5.14에 나타내었다 [16,17].

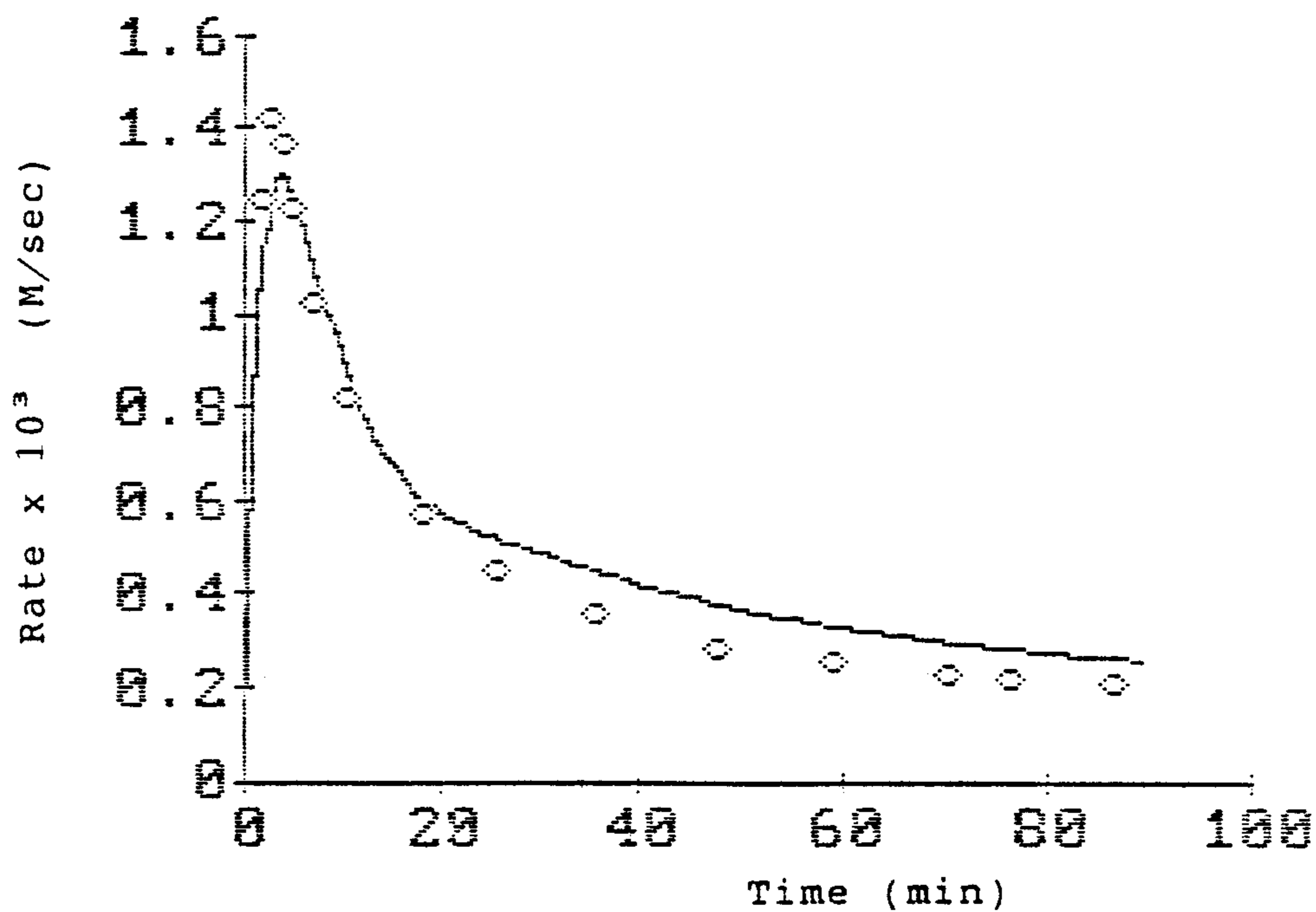


Fig. 5-12 Simulation result for the rate of propaga-
tion polymerization conditions;
Al/Ti=167, temp.=50°C
[Ti]= 2.4×10^{-4} M, [C₃H₆]=0.46M

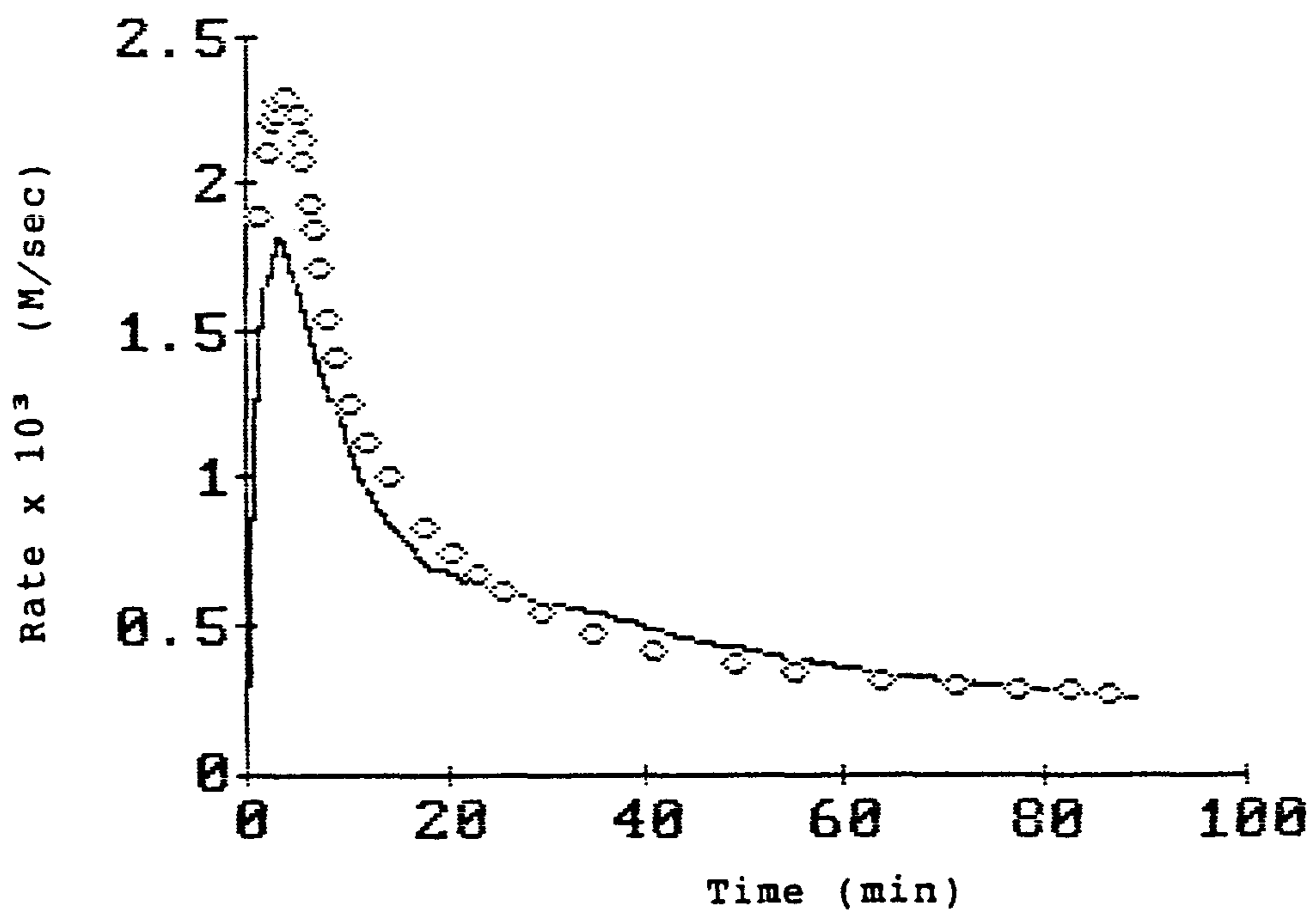


Fig. 5-13 Simulation result for the rate of propagation.

Polymerization conditions ;

Al/Ti=167, temp.=50°C, [Ti]= 2.4×10^{-4} M,

[C₃H₆]=0.65M

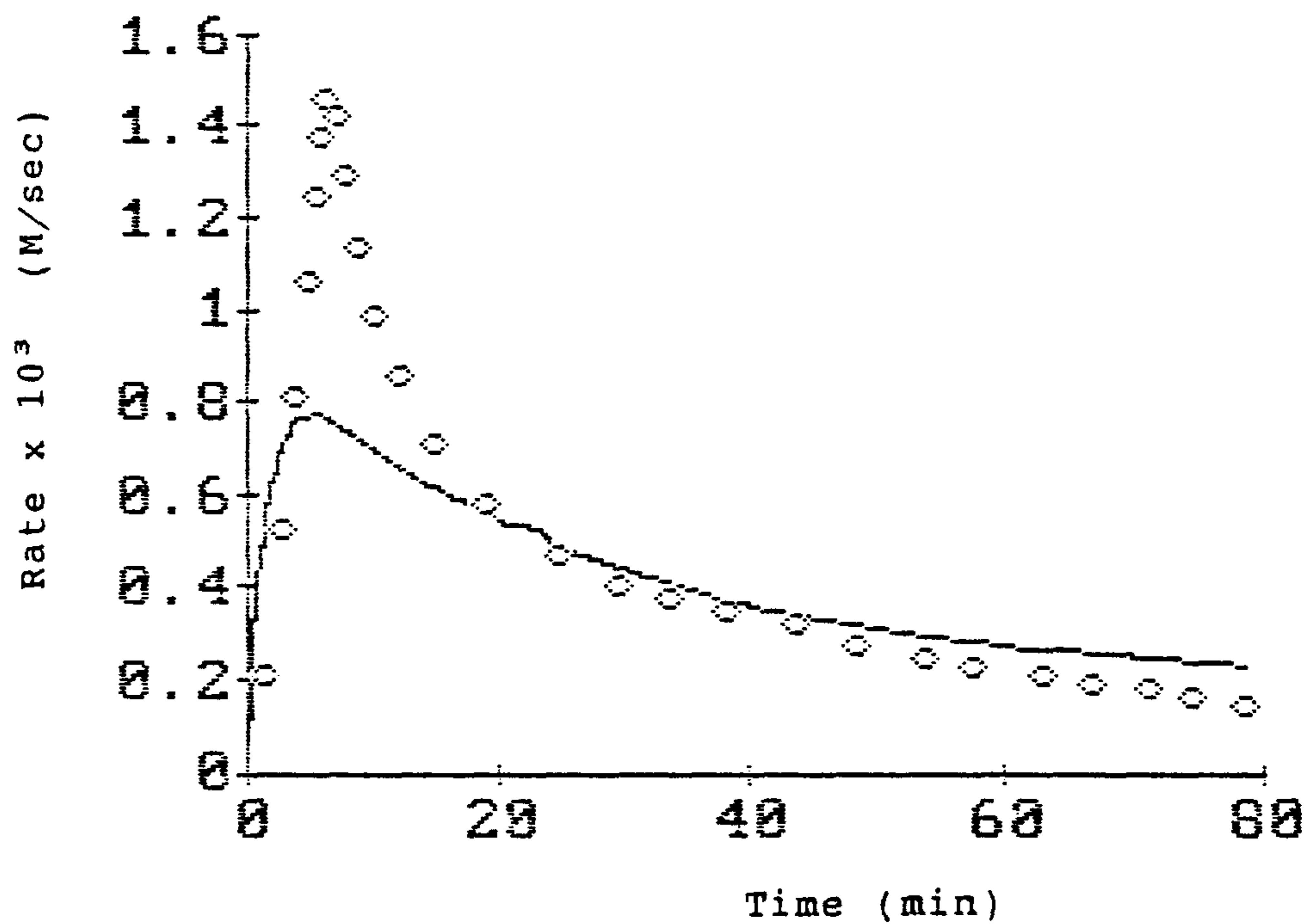


Fig. 5-14 Simulation results for the rate of propagation.

Polymerization conditions; Al/Ti=167,
temp.=30°C, [Ti]=1.2x10⁻⁴M, [C₃H₆]=0.65M

제 4 절 평균분자량 모사화

1. 물질수지식

중합되는 과정은 앞 3 절의 중합모델을 따르고, 각 화합물의 물질 수지식도 앞 절과 같다. 성장되는 고분자와 활성점에서 떨어진 고분자에 대한 물질수지식 만을 고려하면 된다.

성장 고분자에 대한 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p[M]_s \{ [P_{n-1}] - (1/\alpha)[P_n] \} \quad (n > 2) \quad (5-69)$$

그리고, dead polymer에 대한 material balance는 다음과 같다.

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_p[M]_s[P_n] \{ (1/\alpha)-1 \} \quad (5-70)$$

여기서 α 는 propagation될 확률로서 다음과 같이 표시되며, 성장속도를 성장속도와 전체연쇄이동속도의 합으로 나눈 값으로 정의된다.

$$\alpha = \frac{k_p[M]_s}{k_p[M]_s + k_{tr,H}[H_2]^{1/2} + k_{tr,M}[M]_s + k_{tr,Al}[Al_2]^{1/2}} \quad (5-71)$$

growing polymer에 대한 K번째 moment는 다음과 같다.

$$\lambda_K^1 = \sum_{n=1}^{\infty} n^K P_n \quad (5-72)$$

dead polymer에 대한 K번째 moment는 다음과 같다.

$$\lambda_k^d = \sum_{n=2}^{\infty} n^k D_n \quad (5-73)$$

이러한 모멘트 방정식 중에서 처음의 몇개만이 중합도, 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량 분포를 구하기 위해서 다음과 같이 사용된다.

$$DP = \lambda_1 / \lambda_0 \quad (5-74)$$

$$M_n = (\lambda_1 / \lambda_0) (MW)_{mon} = DP (MW)_{mon} \quad (5-75)$$

$$M_w = (\lambda_2 / \lambda_1) (MW)_{mon} \quad (5-76)$$

$$Q = (M_w / M_n) = (\lambda_2 \lambda_0 / \lambda_1^2) \quad (5-77)$$

Dead polymer와 growing polymer의 모멘트 방정식은 다음과 같다.

$$(d\lambda_0^1 / dt) = k_p [M]_s \{ P_T - (1/\alpha)\lambda_0^1 \} \quad (5-78)$$

$$(d\lambda_1^1 / dt) = k_p [M]_s \{ P_T + (1 - 1/\alpha)\lambda_1^1 \} \quad (5-79)$$

$$(d\lambda_2^1 / dt) = k_p [M]_s \{ P_T + 2\lambda_1^1 + (1 - 1/\alpha)\lambda_2^1 \} \quad (5-80)$$

$$\left(\frac{d\lambda_0^d}{dt} \right) = k_p [M]_s \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \left(\lambda_0^l - P_1 \right) \quad (5-81)$$

$$\left(\frac{d\lambda_1^d}{dt} \right) = k_p [M]_s \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \left(\lambda_1^l - P_1 \right) \quad (5-82)$$

$$\left(\frac{d\lambda_2^d}{dt} \right) = k_p [M]_s \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \left(\lambda_2^l - P_1 \right) \quad (5-83)$$

$$P_T = \sum_{n=0}^{\infty} P_n \quad (5-84)$$

$$\left(\frac{dP_1}{dt} \right) = k_p [M]_s \left\{ P_T - \lambda_0^l - \left(\frac{1}{\alpha} \right) P_1 \right\} \quad (5-85)$$

앞에서 설명한 미분방정식들을 연립하여 풀어서 $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ 를 구하면, 식 (5-75)와 식 (5-76)으로부터 평균 분자량을 구할 수 있다(Appendix C). 여기서 simulation을 위한 기준값으로 앞 절의 표 5.1의 값을 사용하였다.

2. 분자량에 관한 Computer Simulation

여기서 실시한 Computer simulation에서는 AlEt₃, 모노머, 수소에 의한 연쇄이동속도상수 ($k_{tr,Al}, k_{tr,M}, k_{tr,H}$), k_i , 모노머, AlEt₃, H₂ 농도와 온도를 변화시켰다.

그림 5.15는 k_i 값만을 변화시킬때 분자량 변화를 나타내고 있다. 반응 초기에는 평균 중합도 (DP)에서 연쇄이동이나 활성점의 decay보다 활성점의 농도에 더 큰 영향을 받는다. 따라서 반응

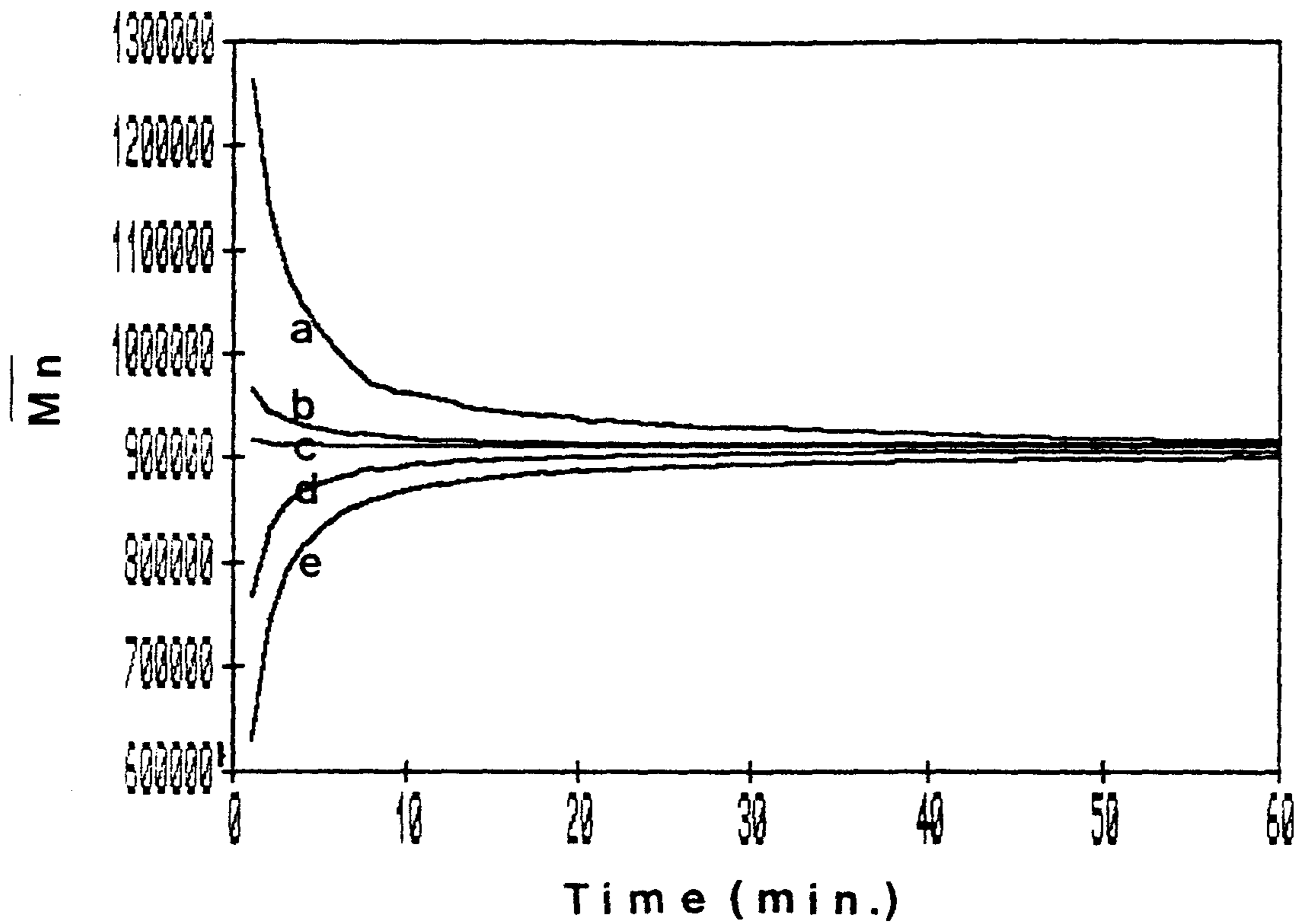


Fig. 5-15 Effect of k_i on number-average molecular weight.
 simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_d=0.02 \text{ 1/s}$;
 $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 k_i = (a) 0.0005, (b) 0.005, (c) 0.05, (d) 0.5,
 (e) $5 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$

$$\overline{DP} = \frac{\int_0^t R_p dt}{[C^*] + \int_0^t R_{tr} dt + \int_0^t R_d dt} \quad (5-86)$$

초기에 k_i 가 작으면 활성점의 수가 작아져서 분자량은 커지고, k_i 가 크면 활성점의 수가 많아져서 분자량이 작아진다. 이처럼 반응 초기에 분자량은 k_i 값에 따라서 변화가 크지만 반응이 진행됨에 따라서 k_i 보다 k_p 와 k_{tr} 에 영향을 받으므로 종합되는 속도와 연쇄 이동되는 속도가 같아지면 분자량이 일정해지는 것으로 생각된다. 앞의 실험에서는 10분이 지나면서 분자량이 계속 증가한다. 그러나, simulation결과는 분자량이 시간에 따라 일정하다. 이것은 simulation에서는 활성점이 한가지 종류라고 가정해서 풀었지만 실제로는 여러가지의 다른 종류의 활성점이 존재하므로 10분이 지나면서 분자량이 계속 증가하는 것으로 생각된다.

그림 5.16 (A)와 (B)는 k_i 가 0.005와 0.5 $\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일때 $k_{tr,Al}$ 의 변화에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. 종합 초기의 분자량 변화는 $k_{tr,Al}$ 의 값이 클 때는 고분자가 생성되는 즉시 연쇄이동되므로 분자량이 감소하며, $k_{tr,Al}$ 이 작은 경우에는 연쇄이동되는 속도가 느려서 분자량이 커지다가 종합이 진행됨에 따라 종합되는 속도와 연쇄이동되는 속도가 같아지면 분자량이 일정해지는 것으로 생각된다.

그림 5.17 (A)와 (B)는 k_i 의 값이 각각 0.005와 0.5 $\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일때 $k_{tr,M}$ 의 변화에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. $k_{tr,M}$ 이 커지면 고분자의 연쇄이동이 더 잘

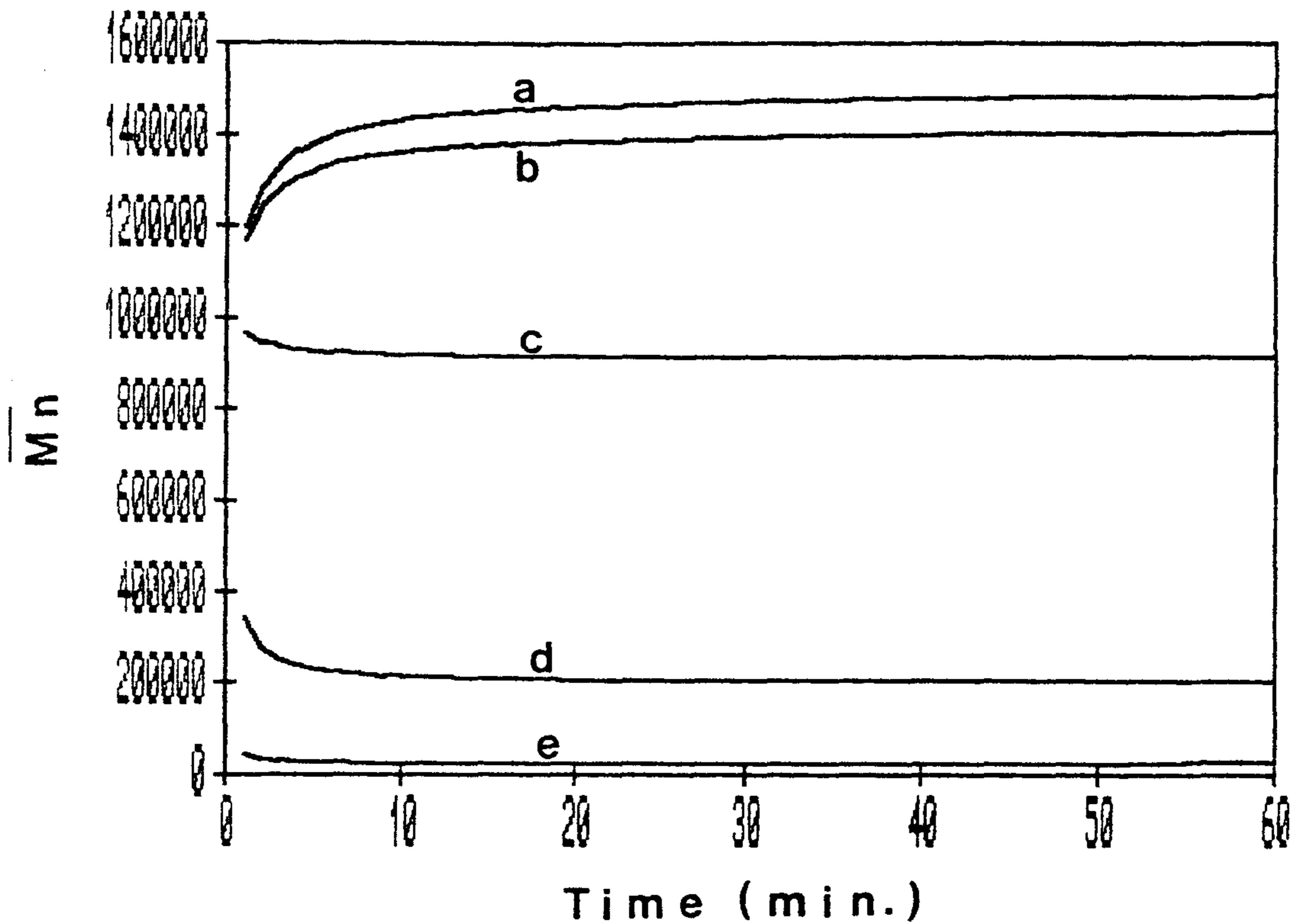


Fig. 5-16(A). Effect of $k_{tr,Al}$ on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6$ cm³/mol.sec;
 $k_{tr,M}=840$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s; $k_{tr,B}=727$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
 $k_d=0.02$ 1/s; $k_t=0.005$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
[M]=142 mmol/l; [AlEt₃]=6.35 mmol/l; T=70 °C;
 $k_{tr,Al}$ = (a) 0.98, (b) 9.8, (c) 98, (d) 980,
(e) 9800 cm^{3/2}/mol^{1/2}s

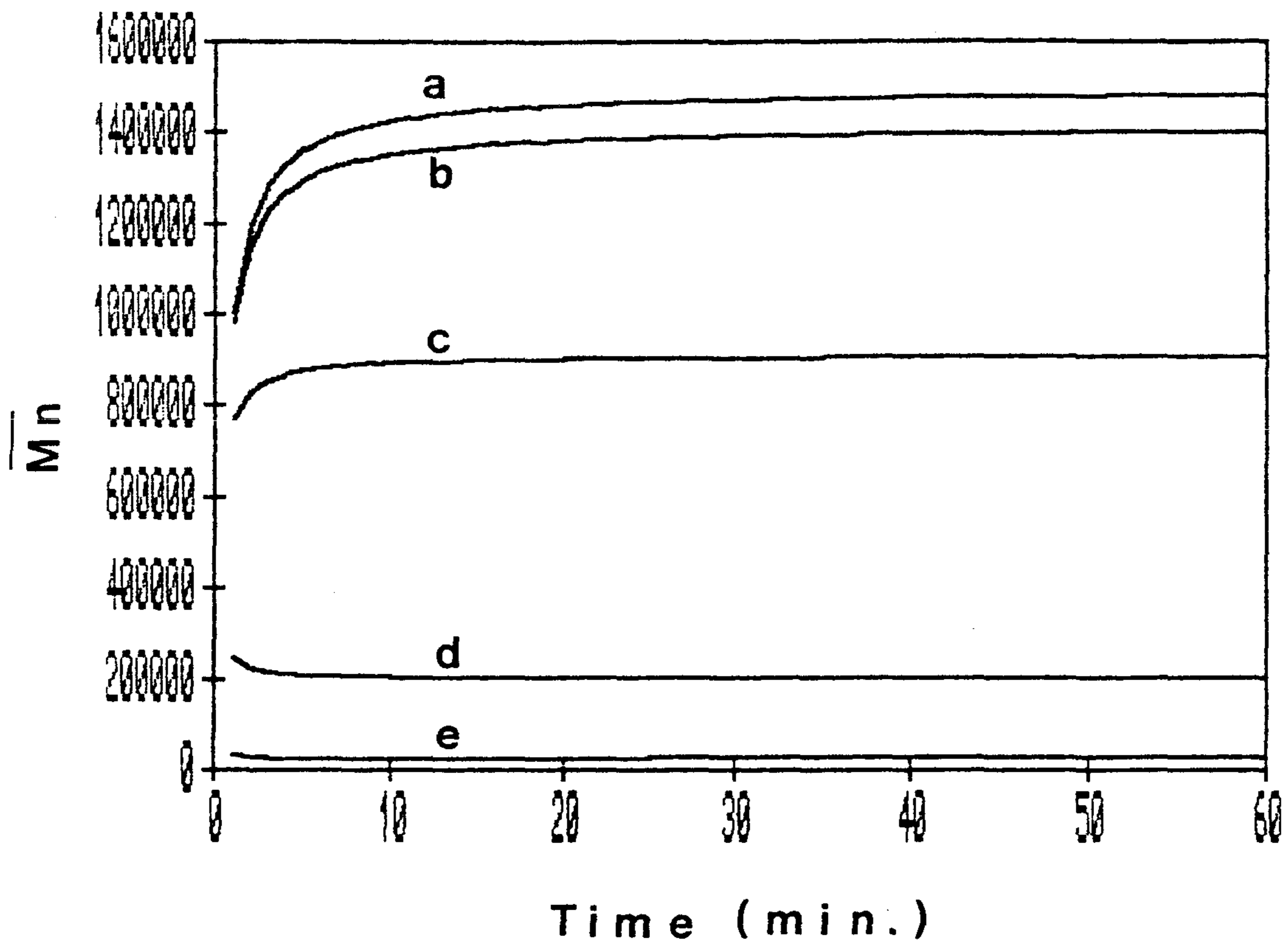


Fig. 5-16(B). Effect of $k_{tr,Al}$ on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6$ $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840$ $\text{cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727$ $\text{cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_d=0.02$ $1/\text{s}$; $k_i=0.5$ $\text{cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $[M]=142$ mmol/l ; $[\text{AlEt}_3]=6.35$ mmol/l ; $T=70$ $^\circ\text{C}$;
 $k_{tr,Al} =$ (a) 0.98, (b) 9.8, (c) 98, (d) 980,
(e) 9800 $\text{cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$

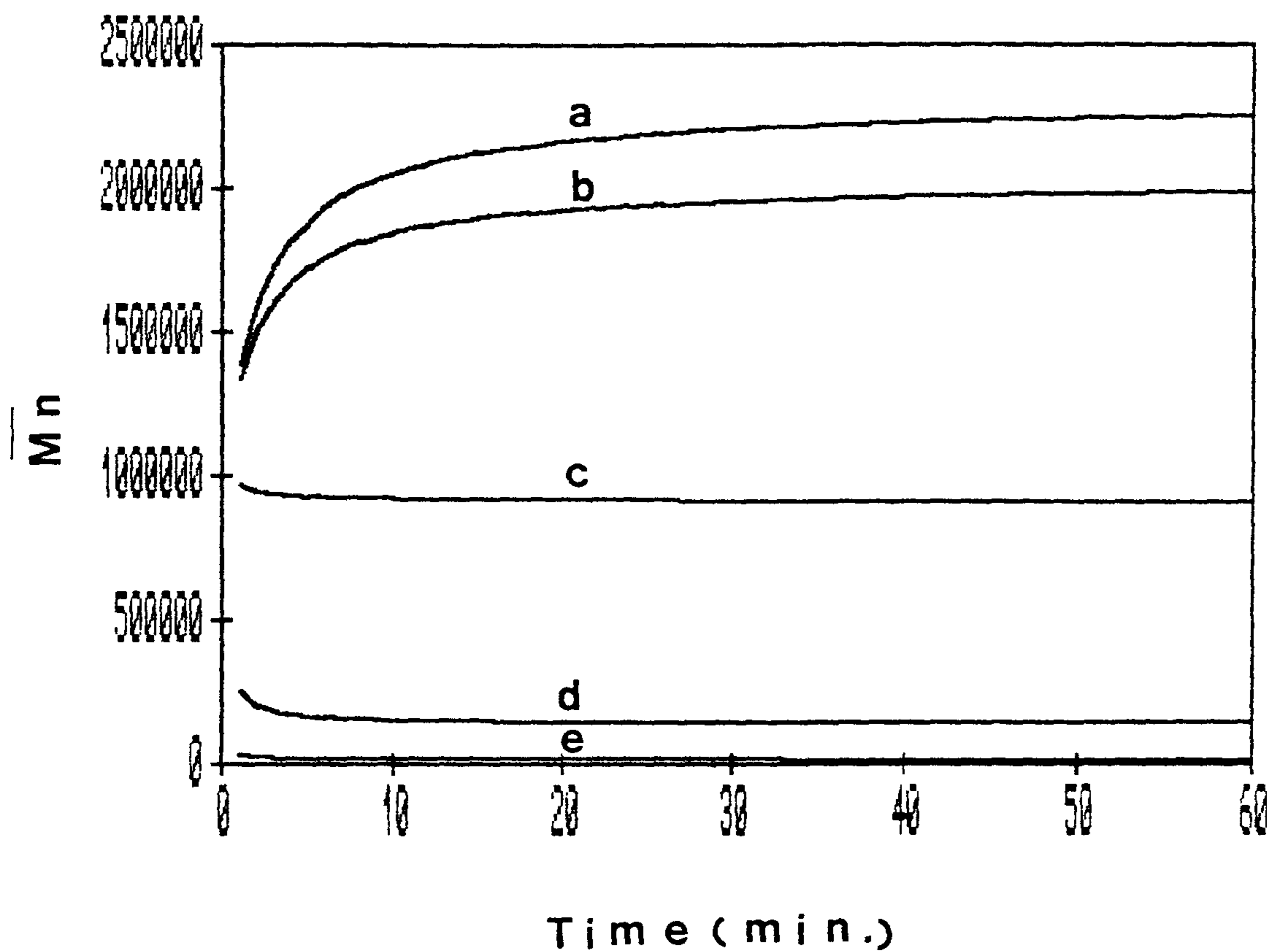


Fig. 5-17(A). Effect of $k_{tr,M}$ on number-average molecular weight.
 simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_d=0.02 \text{ 1/s}$; $k_i=0.005 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $k_{tr,M} = \text{(a) } 8.4, \text{ (b) } 84, \text{ (c) } 840, \text{ (d) } 8400,$
 $\text{(e) } 84000 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$

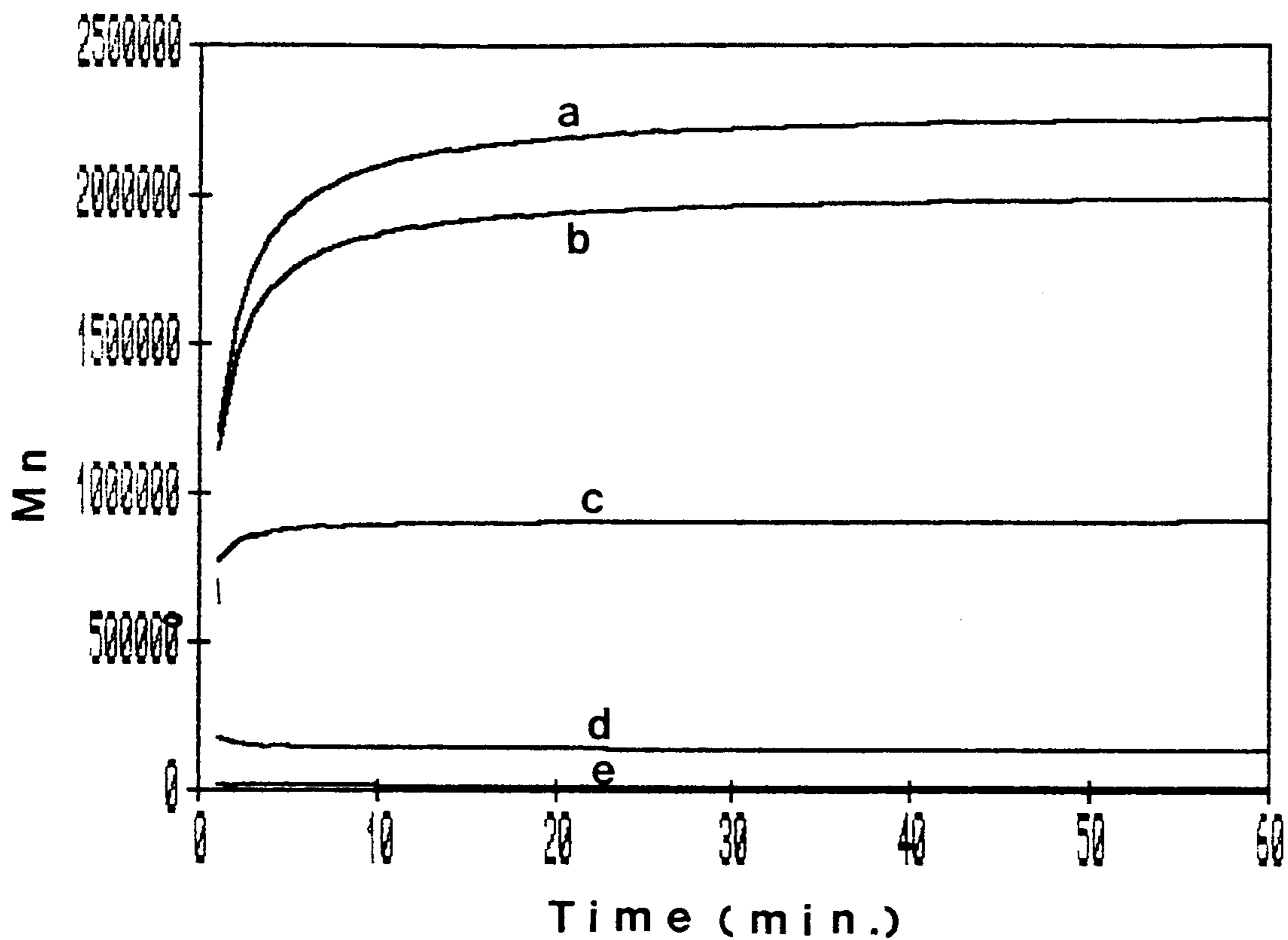


Fig. 5-17(B). Effect of $k_{tr,M}$ on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,E}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_d=0.02 \text{ 1/s}$; $k_t=0.5 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $k_{tr,M} =$ (a) 8.4, (b) 84, (c) 840, (d) 8400,
(e) 84000 $\text{cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$

일어나므로 분자량은 감소한다. 중합 초기의 분자량 변화는 $k_{tr,M}$ 의 값이 클 때, 고분자가 생성되는 즉시 연쇄 이동되므로 분자량이 감소하며, $k_{tr,M}$ 의 값이 작을 경우에 중합 초기에 연쇄 이동되는 속도가 느려서 분자량이 증가하다가 중합이 진행됨에 따라 중합되는 속도와 연쇄이동되는 속도가 같아지면 분자량이 일정해지는 것으로 생각된다.

그림 5.18 (A)와 (B)는 k_i 가 0.005와 0.5 $\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일 때 $k_{tr,H}$ 의 변화에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. k_i 가 0.005 $\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 인 경우 활성점의 수가 작아져서 분자량이 큰 고분자가 생성되며, 시간이 지남에 따라 k_i 보다는 k_{tr} 의 영향이 크므로 분자량은 감소하며 일정 시간 후에 중합속도와 연쇄 이동되는 속도가 같아지면 분자량이 일정해지는 것으로 생각된다. $k_{tr,H}$ 의 값이 증가하면 고분자의 연쇄이동이 잘 되므로 분자량은 감소한다.&

그림 5.19는 k_i 가 0.05 $\text{cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일 때 모노머인 에틸렌 농도 변화에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. 반응 초기에 분자량은 모노머 농도가 142mmol/l일 때 감소하는 경향을 나타내며 107, 71mmol/l로 모노머 농도가 감소하면 증가하는 경향을 나타낸다. 이것은 모노머 농도가 클 때 모노머에 의한 연쇄이동이 잘 되므로 분자량이 감소하는 것으로 생각된다. 반응이 진행됨에 따라 분자량도 증가하다가 일정시간이 지난 후에 모노머에 의한 중합 정지 반응이 활발히 진행되어 중합 속도와 연쇄이동되는 속도가 같아지면 분자량이 일정해지는 것 같다. 그리고 모노머의 농도가 증가하면 분자량도 증가한다.

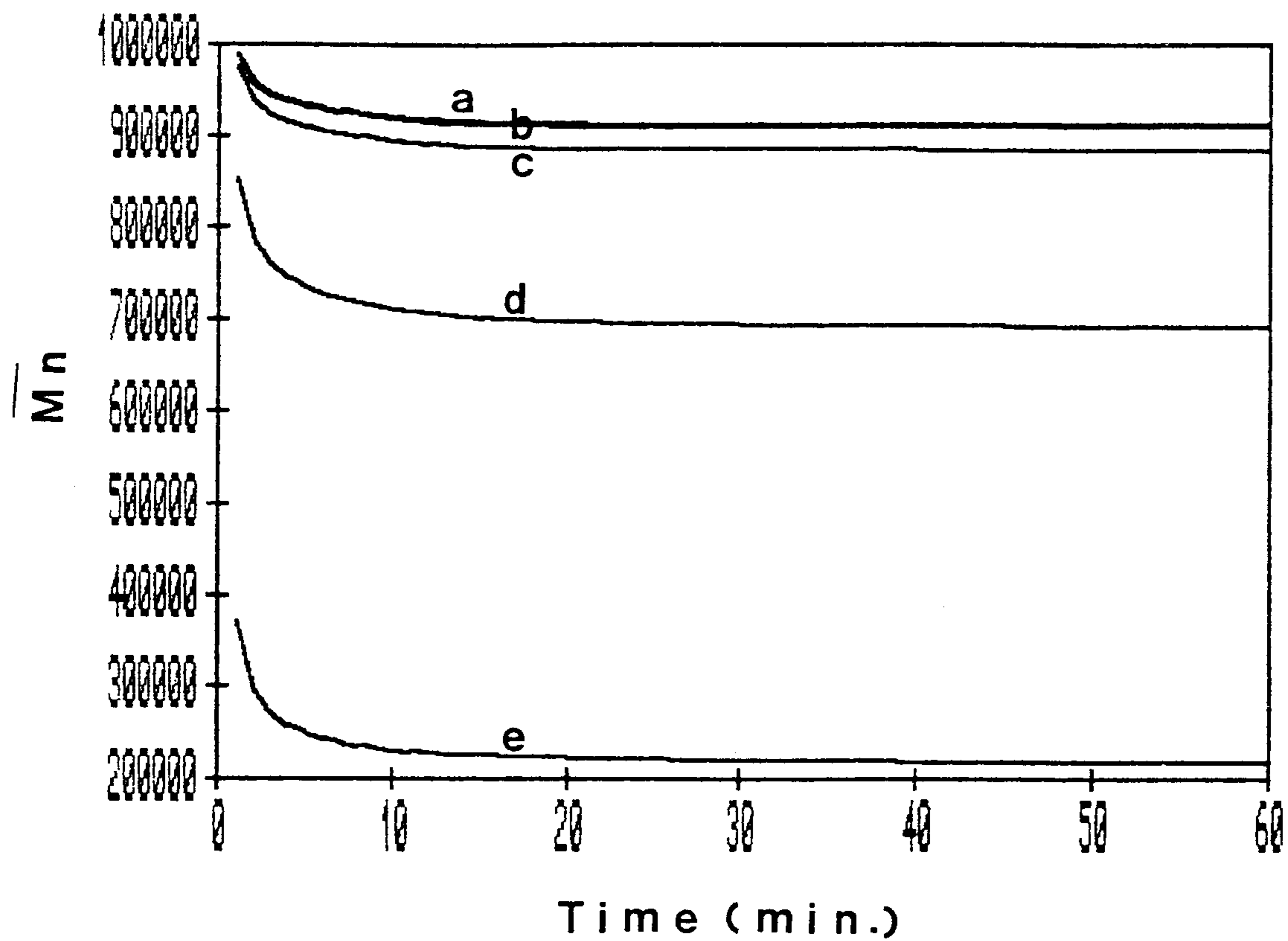


Fig. 5-18(A). Effect of $k_{tr,H}$ on number-average molecular weight.
simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6$ cm³/mol.sec;
 $k_{tr,H}=840$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s; $k_{tr,Al}=98$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
 $k_d=0.02$ 1/s; $k_i=0.005$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
[M]=142 mmol/l; [AlEt₃]=6.35 mmol/l; T=70 °C;
 $k_{tr,H}$ = (a) 7.27, (b) 72.7, (c) 727, (d) 7270,
(e) 72700 cm^{3/2}/mol^{1/2}s

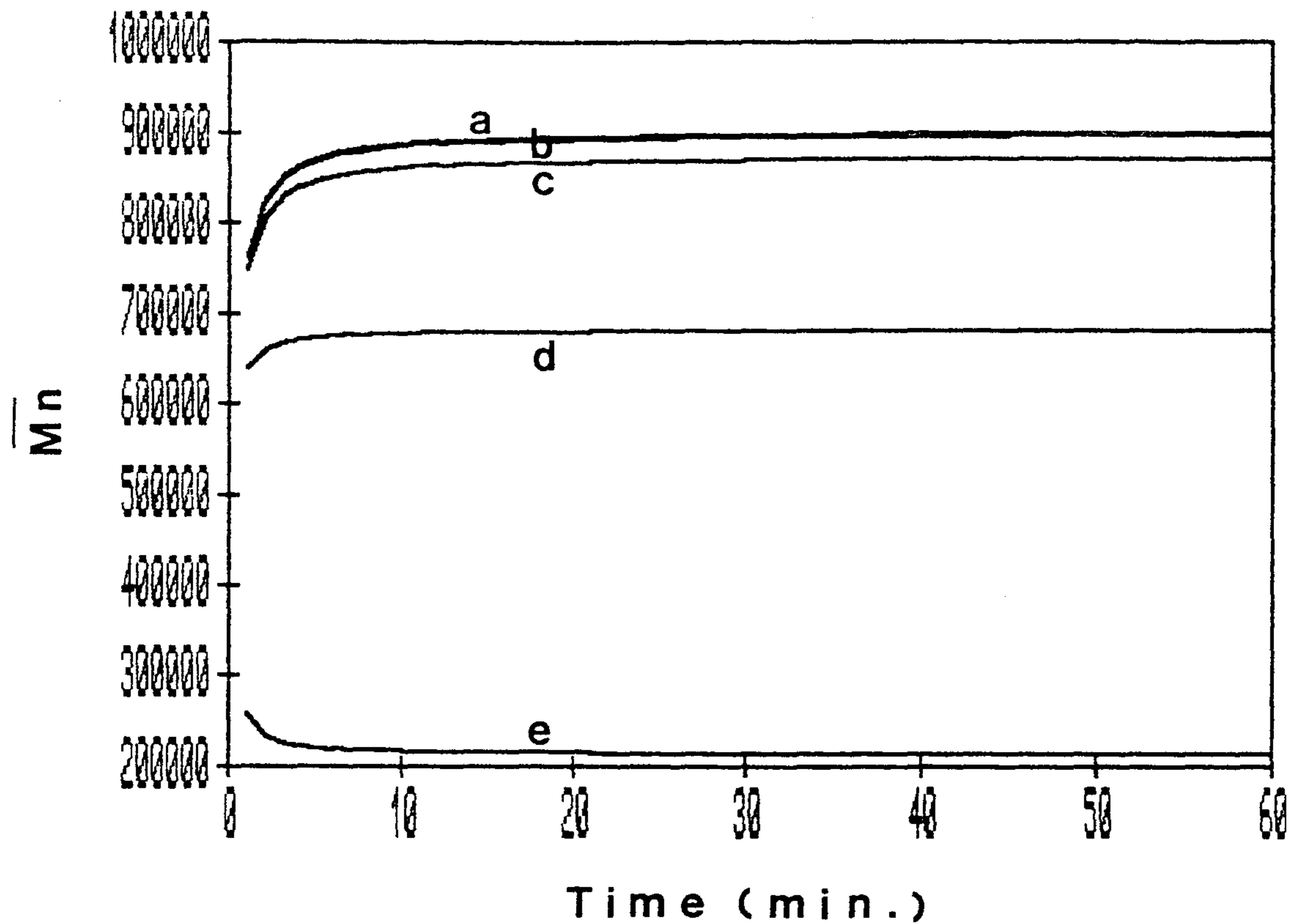


Fig. 5-18(B). Effect of $k_{tr,B}$ on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6$ cm³/mol.sec;
 $k_{tr,M}=840$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s; $k_{tr,Al}=98$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
 $k_d=0.02$ 1/s; $k_i=0.5$ cm^{3/2}/mol^{1/2}.s;
[M]=142 mmol/l; [AlEt₃]=6.35 mmol/l; T=70 °C;
 $k_{tr,B}$ = (a) 7.27, (b) 72.7, (c) 727, (d) 7270,
(e) 72700 cm^{3/2}/mol^{1/2}s

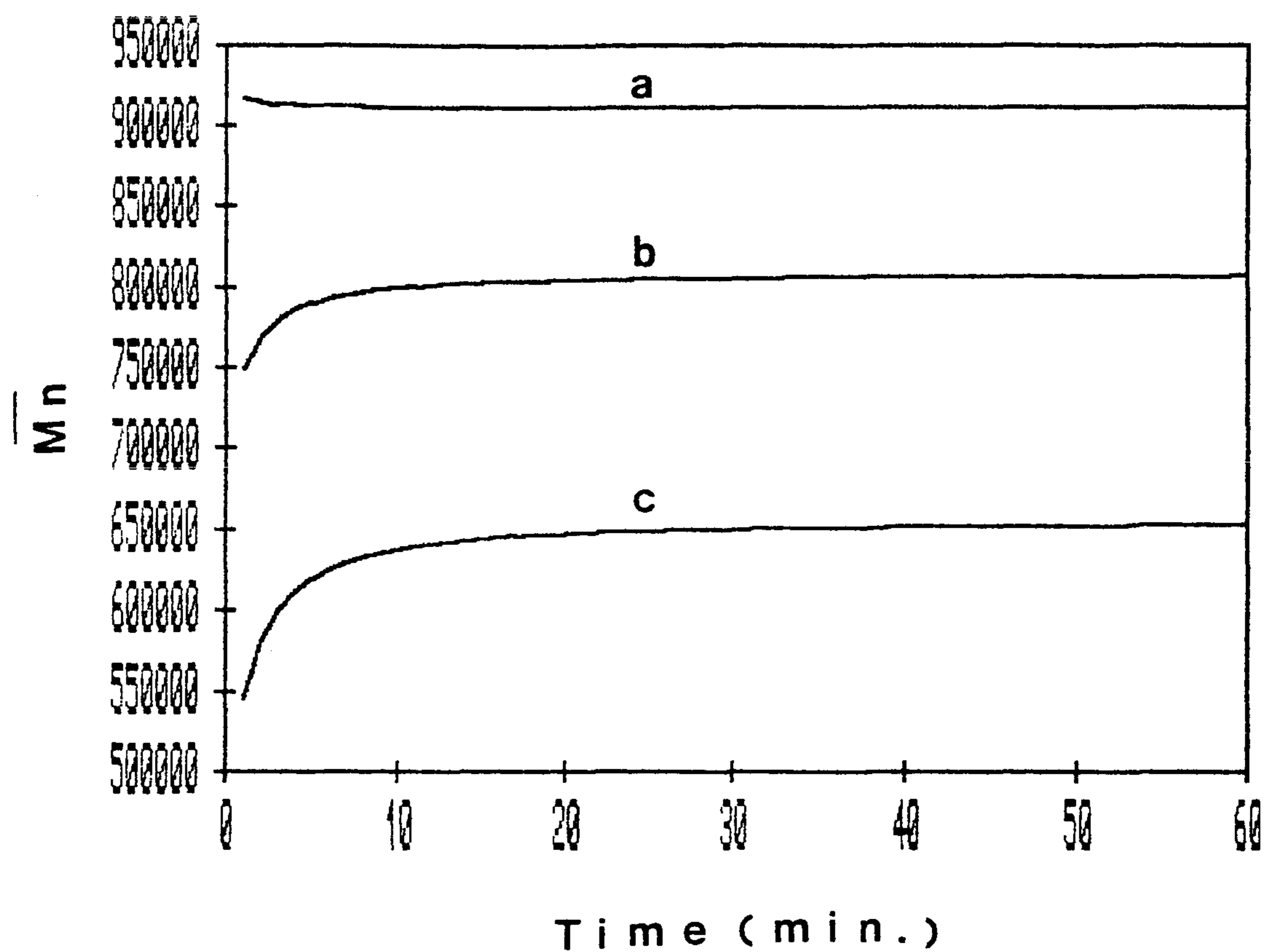


Fig. 5-19. Effect of monomer concentration on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_i=0.05 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$
 $k_d=0.02 \text{ l/s}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $[M]=$ (a) 142, (b) 107, (c) 71 mmol/l

그림 5.20은 k_i 가 $0.05 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일때 AlEt_3 의 농도 변화에 따른 분자량 변화를 나타낸다. AlEt_3 는 예비활성점을 활성화시키기도 하지만 중합 정지제로 작용하므로 AlEt_3 의 농도가 증가할수록 고분자의 분자량은 감소한다.

그림 5.21은 k_i 가 $0.05 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일때 H_2 의 농도 변화에 따른 분자량 변화를 나타낸다. 수소는 중합 정지제로 쓰이므로 금속-고분자 결합의 농도를 감소시키며 촉매의 활성점을 소멸시키므로, 수소의 농도가 증가할수록 분자량은 감소한다.

그림 5.22은 k_i 가 $0.05 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}/\text{s}$ 일때 온도 변화에 따른 분자량의 변화를 나타낸다. 온도가 증가하면 촉매의 활성점이 불안정하여 더 잘 소멸되며 중합 정지 속도상수의 활성화 에너지가 성장 속도 상수의 활성화 에너지보다 더 크므로 중합 정지 반응이 성장 반응보다 더 빨리 일어나서 분자량이 감소한다.

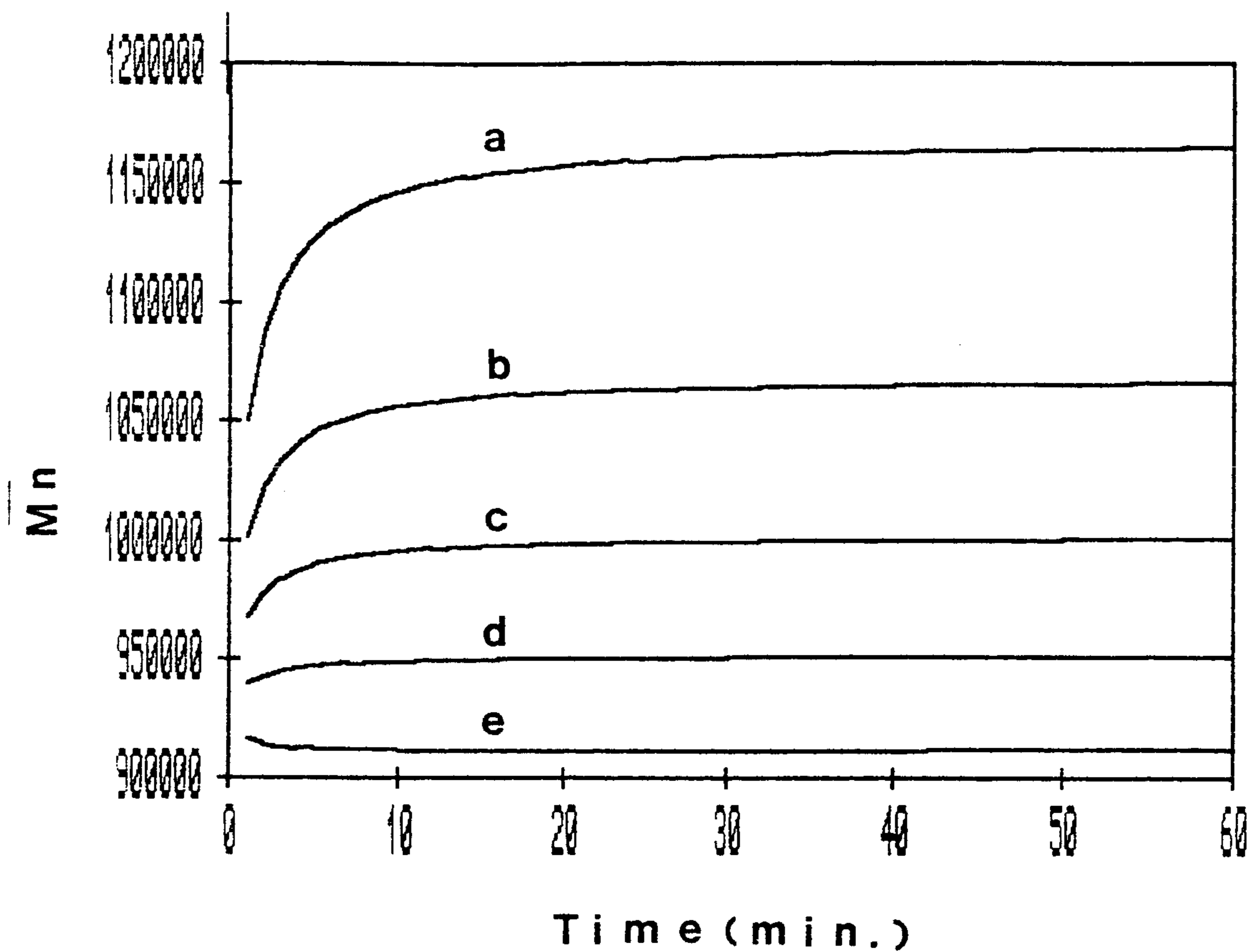


Fig. 5-20. Effect of $AlEt_3$ concentration on number-average molecular weight.

simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840 \text{ cm}^3/2T/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_i=0.05 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^3/2/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$
 $k_d=0.02 \text{ 1/s}$; $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $[AlEt_3]=$ (a) 1.27, (b) 2.54, (c) 3.81, (d) 5.08
 (e) 6.35 mmol/l

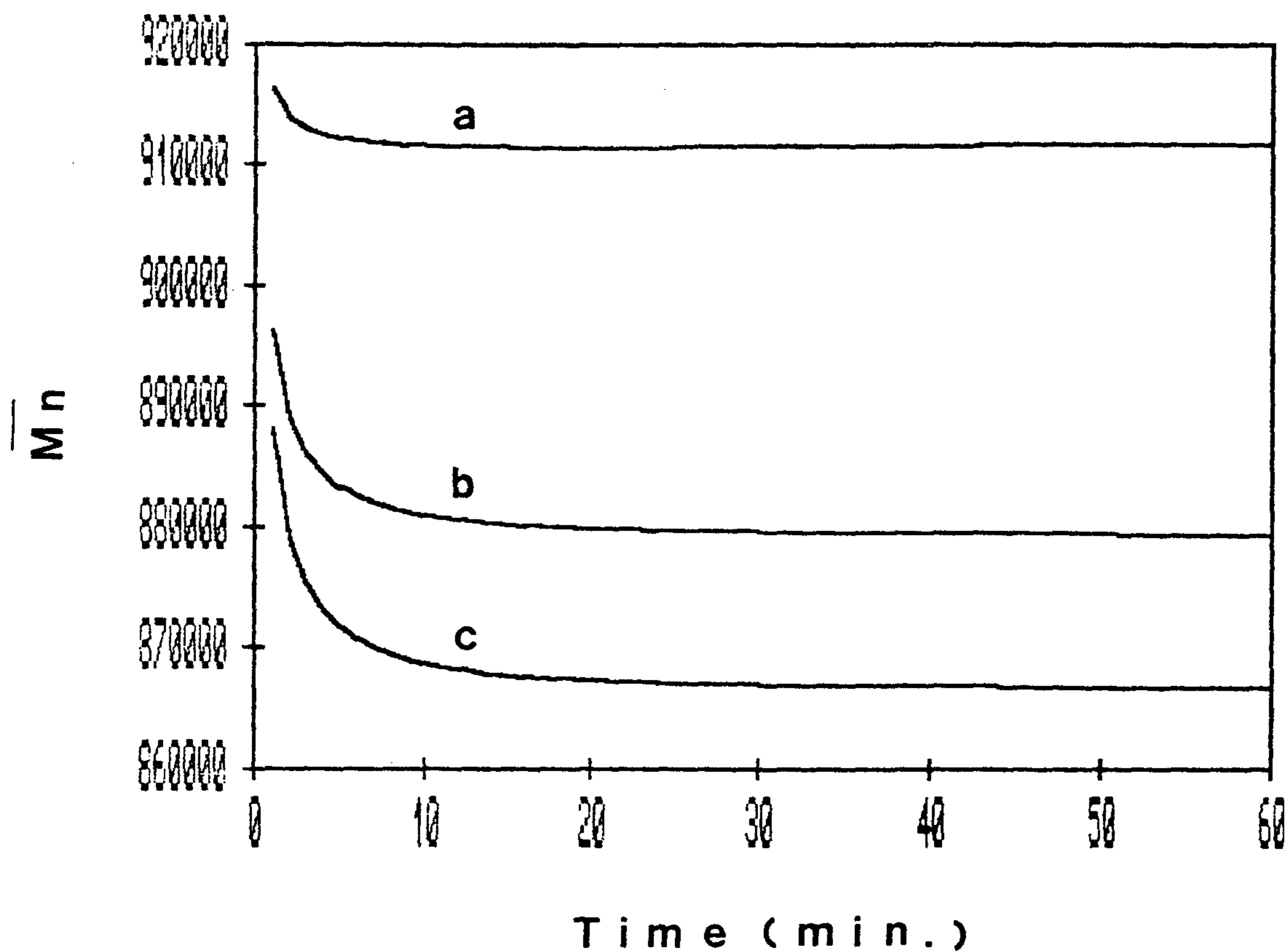


Fig. 5-21. Effect of H_2 concentration on number-average molecular weight.
simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_i=0.05 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$
 $k_d=0.02 \text{ 1/s}$; $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$; $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $[H_2]=$ (a) 0, (b) 18, (c) 36 mmol/l

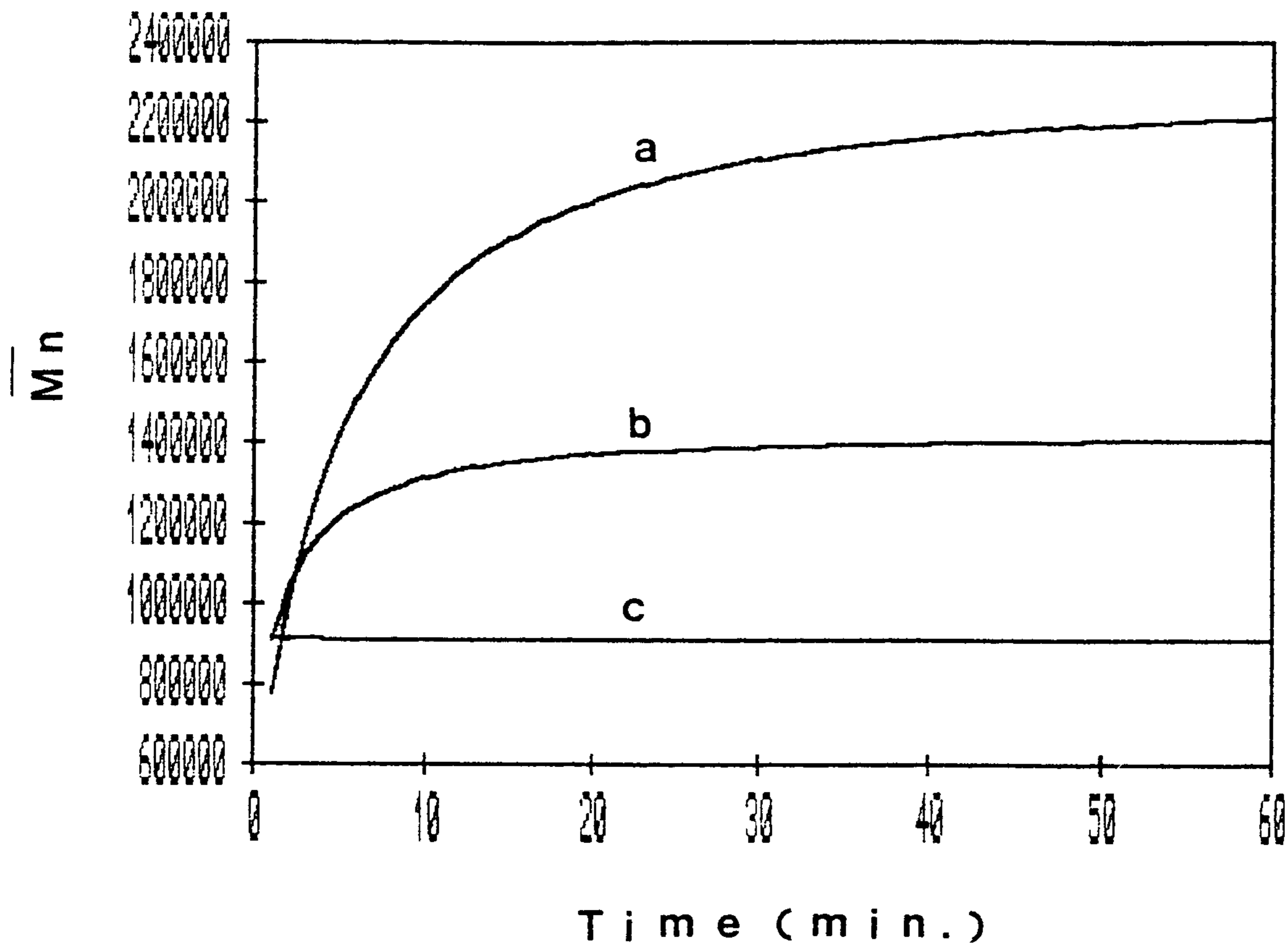


Fig. 5-22. Effect of temperature on number-average molecular weight.
simulation conditions : $k_p=9.6 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{sec}$;
 $k_{tr,M}=840 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,Al}=98 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$;
 $k_i=0.05 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$; $k_{tr,H}=727 \text{ cm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\cdot\text{s}$
 $k_d=0.02 \text{ l/s}$; $[M]=142 \text{ mmol/l}$; $[AlEt_3]=6.35 \text{ mmol/l}$;
 $T=$ (a) 50, (b) 60, (c) 70 °C

제 5 절 결론 및 건의사항

본 보고서에서의 모사화 연구는 반응 속도론적 관점에서 중합반응 속도와 평균 분자량에 대해서 여러 변수에 따른 모의 실험을 수행하였다. 중합반응 속도에 대한 모사화는 실험치와 비교하여 우수한 모델을 제시하였다고 볼수 있고, 평균 분자량의 경우는 GPC 분석의 어려움으로 정확한 분자량의 측정이 되지 못하여 실험치와 비교하지 못하였다. 그리고 수행한 연구로 부터 분자량의 경우 확산저항의 영향이 큰 듯하다. 이에 대해서는 자세한 연구가 이러한 관점에서 다시 수행되어야한다고 생각된다.

본 보고서에서의 반응 모델에따른 모사화 연구 수행중 미흡한 점은 각 속도 상수값의 정확성과 촉매활성점의 상태가 정확히 도입되지 못한 점이다. 결국은 촉매 자체에대한 구조 특성이나, 미시적인 각 반응 단계에서의 반응 기구(mechanism)에 대한 기존연구의 부재 때문이다.

계속되어질 필요성이 있는 연구는 촉매 자체에 대한 특성 연구가 가장 근본적이지만, 실제 중합공정의 국내기술로의 개선 및 새공정 설계를 위한 반응기 모사화 연구이다. 이것은 우선적으로 pilot plant 연구가 중간 단계로 필히 요구되어진다.

참고 문헌

- [1] Natta, G., J. Polym. Sci., 34, 21 (1951).
- [2] Eirich, F. and Mark, H.F., J. Colloid Sci., 46, 375 (1960).
- [3] Keii, T., Soga, K., and Saiki, N., J. Polym. Sci. (C), 16, 1507 (1967).
- [4] Vesely, K., Ambroz, J., Vilim, R., and Hamrik, O.J., J. Polym. Sci., 55, 25 (1961).
- [5] Bohm, L.L., Polymer, 19, 545 (1978).
- [6] Choi, K.Y., Ph. D thesis, University of Wisconsin (1984).
- [7] Choi, K.Y., and Ray, W.H., J. Appl. Polym. Sci., 30, 1065 (1985).
- [8] Nagel, E.J., and Ray, W.H., Ind. Eng. Chem. 19, 372 (1980).
- [9] Begley, J.W., J. polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 4, 319 (1966).
- [10] Buls, V.W., and Higgins, T.L., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 925 (1973).
- [11] Schmeal, W.R., and Street, J.R., J. Polm. Sci. Polym. Chem. Ed., 10, 2173 (1972).
- [12] Taylor, T., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin (1983).
- [13] Choi, K.Y., and Ray, H.W., Chem. Eng. Sci., 40(12), 2261 (1985).
- [14] Cheng, H.N., and Bennett, M.A., Anal. Chem., 56, 2320 (1984).
- [15] Grant, D.M., and Paul, E.G., J. Am. Chem. Soc., 86, 2984

- (1964).
- [16] Chien, J.C.W., and Kuo, C.I., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 23, 761 (1985).
- [17] Chien, J.C.W., and Kuo, C.I., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 23, 732 (1985).
- [18] Magovern, R.L., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 13(1), 1 (1979).
- [19] Choi, K.Y., and Ray, W.H., *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C25(1), 1 (1985).
- [20] Hsieh, H.L., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26(3&4), 631 (1984).
- [21] Karol, F.J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26(3&4), 557 (1984).
- [22] Doi, Y., Murata, M., and Yano, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div.*, 21, 580 (1982).
- [23] Kashiwa, N., and Yoshitake, J., *Macromol. Chem. Rapid Comm.*, 3, 211 (1982).
- [24] Crabtree, J.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 959 (1973).
- [25] Chien, J.C.W., and Kuo, C.I., *J. Polym. Chem. Ed.*, 23, 723 (1985).
- [26] Zakharov, V.A., and Chumaevskii, B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2(4), 329 (1975).
- [27] Chien, J.C.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 24, 2707 (1986).
- [28] Chien, J.C.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 24, 1779 (1986).

- [29] Yoon, J.S., and Ray, W.H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 415 (1987).
- [30] Tait, P.J.T., and Wang, S., *British Polym. J.*, 20, 499 (1988).
- [31] Floyd, S., Choi., K.Y., Taylor, T.W., and Ray, W.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 2935 (1986).
- [32] Ponnuswamy, S.R., and Shar, S.L., *Ind. Eng. Chem.*, 26, 2229 (1987).

Appendix A

```

C
C THIS PROGRAM IS NONLINEAR PARAMETER REGRESSION PROGRAM
C      ( POWELL METHOD )
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Y)
      DIMENSION H(6,6),P(6),RR(6),HR(6),PB(6)
      DIMENSION PP1(6,6),RP(6,6),PR(6,6),BF(6,6)
      DIMENSION PARPL(6)
      COMMON/VALUE/R1(80),GAMMA(80),CALQ(80),ROOT(150),EPSL,UL,ICHOI
*           ,R2(80),R3(80),MP,CM,PRE,TEM,TI,ALP,TLIM
      COMMON/TAI/PAR(6),GRD(6,6)
      COMMON/MINF/FMIN,PAMIN(6),GMIN,KFLAG
      COMMON/DIF/DIFF1,DIFF2
      COMMON/KK/IND,VAL
      DATA TC,PC,VC,R,W/282.4,49.7,129,82.05,0.086/
C
C----- POLYMERIZATION CONDITIONS
C
      WRITE(*,*)' ***** INPUT THE NO. OF DATA *****'
      READ(*,*)MP
      WRITE(*,*)' ==> MONOMER PRESSURE (atm)'
      READ(*,*)P
      WRITE(*,*)' ==> TEMPERATURE ( C) '
      READ(*,*)TEM
      WRITE(*,*)' ==> CATA. wt. (g)'
      READ(*,*)CATA
      TI=7.35E-4/0.05*(0.0236)*CATA
      TEM=TEM+273.15
      NP=2
C
C-----=> MONOMER CONCENTRATION (mol/l)
C
      TR=TEM/TC
      PR=P/PC
      B0=0.083*0.422/TR**1.6
      B1=0.139-0.172/TR**4.2
      BP=B0+W*B1
      Z=1.+BP*PR/TR
      V=Z*R*TEM/P

```

```

      CM=1/V
C
C-----=> INPUT DATA
C
      DO 79 IK=1,MP
      READ(4,555)R1(IK),GAMMA(IK)
555  FORMAT(2F7.3)
      WRITE(6,666)R1(IK),GAMMA(IK)
666  FORMAT(1X,2(E13.5,2X))
      79 CONTINUE
C
      II=0
111  CONTINUE
C
      II=II+1
      IF(II.NE.1) GO TO 6
      GO TO 112
C
C----- REPEAT POINT
C
112  WRITE(*,*)'  '
C
      WRITE(*,*)'  '
      WRITE(*,*)' 1: ONLY ITERATION AND FINAL RESULTS'
      WRITE(*,*)' 2: TEMPORARY RESULTS ARE DISPLAY '
      WRITE(*,*)' 3: SUBROUTINE IN AND OUT DISPLAY '
      WRITE(*,*)'  '
      WRITE(*,*)' -----< DEFAULT VALUE : 1 >----- '
      READ(*,*) IND
C
C----- CONVERGE ERROR CRITERIA
C
      DIFF1=0.1D-4
      DIFF2=0.1D-4
      EPS=1.D-30
C
C----- INITIAL PARAMETER VALUE ASSUMPTION PART
6  WRITE(*,*) 'ASSUME PAR(1) : Kp ***'
      READ(*,*) PAR(1)
      WRITE(*,*) 'ACSUME PAR(2) : K2***'
      READ(*,*) PAR(2)
C

```

```

ITERMAX=1000
C
C----- INITILIZE H MATRIX
C
      DO 30 I=1,NP
      DO 40 J=1,NP
40 H(I,J)=0.DO
30 H(I,I)=1.DO
      JFLAG=0
C
C----- ITERATION LOOP PART
C
      DO 239 IT=1,ITERMAX
      KFLAG=0
      IF(JFLAG.EQ.1) GO TO 949
C
C
446 CALL OBJFTN(FF)
C
      IF(IT.EQ.1) GO TO 949
      IF(DABS(FF-FFOLD)/FFOLD.LE.1.D-5) GO TO 333
C
949 IF(IND.EQ.4) GO TO 996
      WRITE(*,1008) IT,FF
C
996 CALL GRADIENT(FF,NN)
C
      GMAX=DABS(GRD(1,2))
      DO 50 I=1,NP
      IF(DABS(GRD(I,2)).GT.GMAX) GMAX=DABS(GRD(I,2))
50 CONTINUE
C
C CHECK CONVERGENCE
C
      IF(GMAX.LE.EPS) GO TO 333
C
C
      IF(IT.EQ.1) GO TO 229
      IF(JFLAG.EQ.1) GO TO 229
C
      DO 60 I=1,NP
      P(I)=PAR(I)-PB(I)

```

```

        RR(I)=GRD(I,2)-GRD(I,1)
60 CONTINUE
C
        PRR=0.DO
        DO 70 I=1,NP
70 PRR=PRR+P(I)*RR(I)
C
        CALL MATMLT(2,H,RR,HR,NP,NP,1)
        RHR=0.DO
        DO 75 I=1,NP
75 RHR=RHR+RR(I)*HR(I)
        RHR=(1.DO+RHR/PRR)/PRR
C
        DO 80 I=1,NP
        DO 80 J=1,NP
        PP1(I,J)=P(I)*P(J)*RHR
        PR(I,J)=P(I)*RR(J)/PRR
        RP(I,J)=RR(I)*P(J)/PRR
80 CONTINUE
C
        CALL MATMLT(2,PR,H,BF,NP,NP,NP)
        DO 85 I=1,NP
        DO 85 J=1,NP
85 PR(I,J)=BF(I,J)
C
        CALL MATMLT(2,H,RP,BF,NP,NP,NP)
        DO 90 I=1,NP
        DO 90 J=1,NP
90 H(I,J)=H(I,J)+PP1(I,J)-PR(I,J)-BF(I,J)
C
229 DO 100 I=1,NP
        PB(I)=PAR(I)
100 GRD(I,1)=GRD(I,2)
C
        DO 110 I=1,NP
110 RR(I)=GRD(I,2)
C
        DO 95 I=1,NP
        DO 95 J=1,NP
95 RP(I,J)=H(J,I)
C
        CALL MATMLT(2,RP,RR,HR,NP,NP,1)

```

```

C      JFLAG=0
C
C      CALL LINESRCH(HR,ALP,NN,FF)
C      IF(IND.EQ.1.OR.IND.EQ.4) GO TO 62
C      WRITE(*,1002)
C
C      62 IF(GMIN.LE.FMIN) GO TO 398
C      DO 150 I=1,NP
150 PAR(I)=PAMIN(I)
C
C      IF(KFLAG.EQ.0) GO TO 116
C      IF(DIFF2.LT.1.D-6) GO TO 333
C
C      DIFF1=0.5D0*DIFF1
C      DIFF2=0.5D0*DIFF2
C      JFLAG=1
C      GO TO 116
C
C      UPDATE VALUES OF THE PARAMETERS
C
C      398 DO 120 I=1,NP
120 PAR(I)=PAR(I)-ALP*HR(I)
116 CONTINUE
C
C      IF(IND.EQ.1.OR.IND.EQ.4) GO TO 132
C      DO 131 I=1,NP
131 WRITE(*,1003) I,PAR(I)
C
C      132 FFOLD=FF
239 CONTINUE
C
C----- PRINT FINAL RESULTS OR PLOT THE RESULTS
C
C      333 CONTINUE
C      WRITE(6,1004)
C      WRITE(6,1002)
C
C      DO 130 I=1,NP
130 WRITE(6,1003) I,PAR(I)
C
C      WRITE(6,1006)

```

```

WRITE(6,*)' '
WRITE(6,*)' FINAL VALUE OF GAMMA,CALQ,ERROR...'
WRITE(6,*)' '
WRITE(*,*)(GAMMA(i),CALQ(i),I=1,MP)
DO 231 I=1,MP
EZZ=(GAMMA(i)-CALQ(i))/GAMMA(I)*100.
WRITE(6,230) GAMMA(I),CALQ(I),EZZ
230 FORMAT(3X,2(D13.5,1X),13X,D7.1,' %')
231 CONTINUE
C
C----- ANOTHER CALCULATION SELECTION PART
C
994 CONTINUE
GO TO 111
5 STOP
C
1000 FORMAT(1X,5E12.6)
1001 FORMAT(/1X'FAIL TO CONVERGE'/10X'GMAX = ',E12.5)
1002 FORMAT(/10X'PARAMETERS ESTIMATED'//10X'PARAMETER NO.',
& 12X,'VALUE'/)
1003 FORMAT(10X,18,12X,E12.5)
1004 FORMAT(/10X'*** FINAL RESULTS OBTAINED ***')
1006 FORMAT(/10X'*** END OF COMPUTATION ***')
1008 FORMAT(' * ITER : ',13,5X,' OBJFTN VALUE = ',E15.9)
END
C
C
SUBROUTINE MODEL(GG,PAR)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/VALUE/R1(80),GAMMA(80),CALQ(80),ROOT(150),EPSL,UL,ICHOI
*,R2(80),R3(80),MP,CM,PRE,TEM,TI,ALP,TLIM
COMMON/KK/IND,VAL
DIMENSION PAR(6),SUM(6)
NP=2
C
IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'MODEL.IN'
C
GG=0.DO
C
DO 10 I=1,MP
CALQ(I)=PAR(1)*28.7U*(1-EXP(-1.*PAR(2)*R1(I)))*0.0263/1000.
ERROR=(CALQ(I)-GAMMA(I))*1000.

```

```

GG= GG+ERROR**2
C
IF(IND.EQ.1.OR.IND.EQ.4) GO TO 10
WRITE(*,*)' ERROR= ',ERROR,' GG= ',GG
10 CONTINUE
C
IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'MODEL.OUT'
C
RETURN
END
C
C
SUBROUTINE OBJFTN(GG)
C
THIS IS A PROGRAM FOR COMPUTING THE OBJECTIVE FUNCTION.
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C
PARAMETER NP=2
COMMON/TAI/PAR(6),GRD(6,6)
COMMON/KK/IND,VAL
C
NP=2
IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'OBJ.IN'
C
CALL MODEL(GG,PAR)
IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'OBJ.OUT'
RETURN
END
C
C
SUBROUTINE GRADIENT(GG,JJ)
C
THIS IS A PROGRAM FOR COMPUTING THE GRADIENT OF THE OBJECTIVE
FUNCTION.
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C
PARAMETER NP=2
COMMON/TAI/PAR(6),GRD(6,6)
COMMON/MINF/FMIN,PAMIN(6),GMIN,KFLAG
COMMON/DIF/DIFF1,DIFF2
COMMON/KK/IND,VAL
C

```



```

      NP=2
      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'GRAD.JN'
C
      DIF=DIFF1
      GO=GG
C
      FMIN=GG
      DO 30 I=1,NP
30 PAMIN(I)=PAR(I)
C
      DO 60 I=1,NP
      PA=PAR(I)
      PAR(I)=PAR(I)*(1.+DIF)
      IF(DABS(PA).LT.1.D-6) PAR(I)=DIF
C
      CALL OBJFTN(G)
C
      IF(G.GE.FMIN) GO TO 100
      FMIN=G
      DO 20 J=1,NP
20 PAMIN(J)=PAR(J)
C
100 GRD(I,2)=(G-GO)/(PAR(I)-PA)
C
      PAR(I)=PA
C
      60 CONTINUE
      IF(FMIN.EQ.GG) KFLAG=1
C
      IF(IND.EQ.1.OR.IND.EQ.4) GO TO 61
      WRITE(*,1001)
      DO 10 I=1,NP
10 WRITE(*,1002) I,GRD(I,2)
C
      61 IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'GRAD.OUT'
C
      RETURN
C
1001 FORMAT(/10X'THE VALUES OF GRADIENT COMPUTED'//10X
1      'PARAMETER NO.',5X'GRADIENT'/)
1002 FORMAT(10X18,8XE12.5)
      END

```

```

C
C
SUBROUTINE LINESRCH(ZZ,ALP,N,GG)
C
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C
PARAMETER NP=2,NIP=8
COMMON/TAI/PAR(6),GRD(6,6)
COMMON/JUN/IMIN,IP,ALK(8),QQ(8),QMIN
COMMON/MINF/FMIN,PAMIN(6),GMIN,KFLAG
COMMON/DIF/DIFF1,DIFF2
COMMON/KK/IND,VAL
DIMENSION ZZ(6),PA(6)
C
NP=2
NIP=8
IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'LINE.IN'
C
IP=0
ZMAX=DABS(ZZ(1))
DO 10 I=1,NP
IF(DABS(ZZ(I)).LT.ZMAX .OR. DABS(ZZ(I)).LT.1.D-10) GO TO 10
ZMAX=DABS(ZZ(I))
IMAX=I
10 CONTINUE
C
AL1=0.DO
Y1=GG
C
AL2=DIFF2*DABS(PAR(IMAX)/ZZ(IMAX))
IF(AL2.EQ.0.DO) AL2=.1DO
C
DO 20 I=1,NP
20 PA(I)=PAR(I)
C
CALL ALPHA(N,FF,AL1,AL2,PA,ZZ)
IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
Y2=FF
C
IF(Y1.GT.Y2) GO TO 233
100 Y3=Y2
AL3=AL2
AL2=AL2/2.DO

```

```

C
CALL ALPHA(N,FF,AL1,AL2,PA,ZZ)
IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
Y2=FF
C
IF(Y2.GT.Y3) GO TO 100
C
AL=ZSTAR(AL1,AL2,AL3,Y1,Y2,Y3)
GO TO 200
C
233 DO 40 I=1,100
C
AL3=AL2+2.DO*(AL2-AL1)
C
CALL ALPHA(N,FF,AL2,AL3,PA,ZZ)
IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
Y3=FF
C
IF(DABS((AL2-AL3)/AL2).LT.1.D-2) GO TO 112
C
IF(Y3.GE.Y2) GO TO 237
C
Y1=Y2
AL1=AL2
Y2=Y3
AL2=AL3
40 CONTINUE
GO TO 101
C
237 IF(Y3-Y2) 521,521,522
C
521 AL=(AL3-AL2)/2.DO
GO TO 200
522 AL=ZSTAR(AL1,AL2,AL3,Y1,Y2,Y3)
C
200 CALL ALPHA(N,FF,AL1,AL,PA,ZZ)
IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
YSTAR=FF
ALOLD=AL
C
DO 80 I=1,100
C

```

```

        IF(AL2-AL) 111,112,113
C
111 AL1=AL2
    Y1=Y2
    AL2=AL
    Y2=YSTAR
    AL3=AL2+(AL2-AL1)
C
    CALL ALPHA(N,FF,AL2,AL3,PA,ZZ)
    IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
    Y3=FF
    GO TO 423
C
113 AL1=AL-(AL2-AL)
C
    CALL ALPHA(N,FF,O.DO,AL1,PA,ZZ)
    IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
    Y1=FF
    AL3=AL2
    Y3=Y2
    AL2=AL
    Y2=YSTAR
C
423 AL=ZSTAR(AL1,AL2,AL3,Y1,Y2,Y3)
C
    IF(DABS((AL-ALOLD)/ALOLD).LT.1.D-2) GO TO 112
C
    CALL ALPHA(N,FF,AL1,AL,PA,ZZ)
    IF(IP.GT.NIP) GO TO 334
    YSTAR=FF
    ALOLD=AL
C
80 CONTINUE
C
112 QMIN=QQ(1)
    IMIN=1
    DO 50 I=2,IP
    IF(QMIN.LE.QQ(I)) GO TO 50
    QMIN=QQ(I)
    IMIN=I
50 CONTINUE
    GO TO 334

```

```

C
443 DO 412 I=1,NP
412 PAR(I)=PA(I)
    GMIN=QMIN
C
    IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'LINE.OUT'
C
    RETURN
C
101 IF(IND.EQ.4) STOP
    WRITE(*,1002) AL3
    STOP
334 ALP=ALK(IMIN)
    GO TO 443
C
1002 FORMAT(10X'STOP IN LINESRCH,ALP IS TOO LARGE ; ALP = ',E12.5)
    END
C
C
    SUBROUTINE ALPHA(N,FF,ALO,AL,PA,ZZ)
C
    IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
    PARAMETER NP=2,NIP=8
    COMMON/TAI/PAR(6),GRD(6,6)
    COMMON/JUN/IMIN,IP,ALK(8),QQ(8),QMIN
    COMMON/KK/IND,VAL
    DIMENSION PA(6),ZZ(6)
C
    NP=2
    NIP=8
    IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'ALPHA.IN'
C
    IP=IP+1
    IF(IP.GT.NIP) GO TO 20
    DO 10 I=1,NP
10 PAR(I)=PA(I)-AL*ZZ(I)
C
    CALL OBJFTN(FF)
C
    ALK(IP)=AL
    QQ(IP)=FF
C

```

```

      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'ALPHA.OUT'
C
      RETURN
20  QMIN=QQ(1)
      IMIN=1
      DO 30 I=1,NIP
      IF(QMIN.LE.QQ(I)) GO TO 30
      QMIN=QQ(I)
      IMIN=I
30  CONTINUE
      RETURN
      END

C
C
      FUNCTION ZSTAR(AL1,AL2,AL3,Y1,Y2,Y3)
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      COMMON/KK/IND,VAL
C
      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'ZSTAR.IN'
C
      ZZ1=AL1**2
      ZZ2=AL2**2
      ZZ3=AL3**2
C
      BB=(ZZ2-ZZ3)*Y1+(ZZ3-ZZ1)*Y2+(ZZ1-ZZ2)*Y3
      AA=(AL2-AL3)*Y1+(AL3-AL1)*Y2+(AL1-AL2)*Y3
C
      IF(AA.EQ.0.DO) GO TO 10
C
      ZSTAR=BB/AA/2.DO
C
      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'ZSTAR.OUT'
C
      RETURN
10  ZSTAR=AL2
      RETURN
      END

C
C
      SUBROUTINE MATMLT(IN,A,B,C,L,N,M)
C

```

```

C      THIS IS A PROGRAM FOR MATRIX MULTIPLICATION
C          C=A*B
C
C      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/KK/IND,VAL
DIMENSION A(1),B(1),C(1)
C
C      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'MLT.IN'
C
      JA=-IN
      DO 1 I=1,M
      JA=JA+IN
      DO 1 J=1,L
      JB=JA+J
1  C(JB)=0.DO
      JA=-IN
      DO 2 I=1,M
      JA=JA+IN
      DO 2 J=1,L
      JB=JA+J
      DO 2 K=1,N
      JC=JA+K
      JD=IN*(K-1)+J
2  C(JB)=A(JD)*B(JC)+C(JB)
C
C      IF(IND.EQ.3) WRITE(*,*)'MLT.OUT'
C
      RETURN
      END

```

Appendix B

```

C          DGEAR (IMSL)
C  THIS PROGRAM IS DIFFERENTIAL EQUATION SOLVER
C          ** GEARS METHOD **
C
C          INTEGER  N,METH,MITER,INDEX,IWK(3),IER,K
C          REAL    Y(3),WK(42),X,TOL,XEND,H
C          COMMON  AKP
C          EXTERNAL FCN,FCNJ
C          OPEN(7,FILE = 'RATE.OUT',STATUS = 'OLD')
123 N      = 3
C          X      = 0.0
C          Y(1)   = 0.0
C          Y(2)   = 0.0
C          Y(3)   = 0.0
C          TOL    = 0.00001
C          H      = 0.00001
C          METH   = 2
C          MITER  = 1
C          INDEX  = 1
C
C          POLYMERIZAION CONDITIONS
C
C          TI = 2.4E-4
C          S = 0.13*TI
C          S2 = S/10.
C          S1 = S-S2
C          AM = 0.46
C          AK2 = 1.2/60.
C
C          = = = = =  ASSUME  Kp
C
C          WRITE(*,*)' = = = > KP '
C          READ(*,*)AKP
C          IF(AKP.LE.0.0)GO TO 20
C          AKD = 0.514*AKP
C
C          CALCULATION
C
C          WRITE(*,100)
100  FORMAT(//,6X,'TIME(X)',
&          '          Y(1)          Y(2)          Y(3)',//)
C          DO 10 K = 1,7200,60

```



```

XEND = FLOAT(K)
CALL DGEAR (N,FCN,FCNJ,X,H,Y,XEND,TOL,METH,MITER,INDEX
C          IWK,WK,IER)
IF(IER.GT.128) GO TO 20
IF(X.GT.600)GO TO 45
Y2 = S2*(1-EXP(-1.*AK2*AM*X))
GO TO 47

C
C
C
45 Y2 = S2
47 YY = Y(1) + Y2
XX = (X-1.)/60.
RP = AKP*AM*YY*1000.

C
C
C
OUTPUT STEP

WRITE(*,*) XX,Y(1),RP
WRITE(7,30) XX,Y(1),Y2,RP
30 FORMAT(F10.2,2F10.8,F10.5)
10 CONTINUE
GO TO 123
STOP
20 CONTINUE
STOP
END

C
C
C
SUBROUTINE PROGRAM - DIFFERENCIAL EQUATIONS
C

SUBROUTINE FCN(N,X,Y,YPRIME)
INTEGER N
REAL Y(N),YPRIME(N),X
COMMON AKP

C
TI = 2.4E-4
S = 0.13*TI
S2 = S/10.
S1 = S-S2
AM = 0.46
AK2 = 1.2/60.
AKD = 0.514*AKP
YPRIME(1) = AK2*S1*EXP(-1.*AK2*AM*X)*AM-AKD*Y(1)**2
YPRIME(2) = Y(2)
YPRIME(3) = Y(3)

```

```
      RETURN
      END

C
C
C
      SUBROUTINE FCNJ(N,X,Y,PD)
      INTEGER      N
      REAL          Y(N),PD(N,N),X
      COMMON      AKP
      AKD = 0.514*AKP
      PD(1,1) = -2.*AKD*Y(1)
      PD(2,1) = 0.0
      PD(3,1) = 0.0
      PD(1,2) = 0.0
      PD(2,2) = 1.0
      PD(3,2) = 0.0
      PD(1,3) = 0.0
      PD(2,3) = 0.0
      PD(3,3) = 1.0
      RETURN
      END
```

Appendix C

```
DOUBLE PRECISION X,H,Y(6),XEND,TOL,WK(152)
INTEGER IWK(6)
COMMON AM,TT,AP,AKI,AKTH,AKTA,AKTM,AKD,AKDH
EXTERNAL FCN,FCNJ
DATA RA2,RA3,RA4,RA5,RA6,RP1/0.,0.,0.,0.,0.,0./
DATA Y4TOT,BMN,BMW,BBMN,BBMW/0.,0.,0.,0.,0./
DATA RA1,PT/1.E-12,1.E-9/
DATA AMOUNT,AMOU1,AMOU2/0.,0.,0./
N=7
WRITE(*,*)' ==> INPUT M,AL0,H0,TEMP'
WRITE(*,*)'      [mmole/l], . . [C]'
READ(*,*) AM,AL0,H0,TT
TI=1.
KT=60
PTI=19.

Ti* = 4.9E-4 g-Ti/0.015 g-cata, = .01023 mmole

SS= 4.9E-4
S0= .01023*PTI/100.
R=1.987
TT= TT+273.
```

```
AP=6.103E7 * EXP(-8000./R/TT)
AKI=7.093E6 * EXP(-12000./R/TT)
AKTH=5.20E9 * EXP(-18000./R/TT)
AKTA=1.388E11 * EXP(-18000./R/TT)
AKTM=2.677E9 * EXP(-18000./R/TT)
AKD= .02
AKDH= .01
write(*,*)aki,ap,akth,akta,aktm
```

====> Initial condition

```
X=0.0
Y(1)=S0
Y(2)=0.
Y(3)=0.
Y(4)=0.
Y(5)=H0
Y(6)=AL0/2.

TOL=1D-5
METH=2
MITER=0
INDEX=1
```

```

AMOUNT=0.

DO 10 K=1,KT

H=1.*1D-3

XEND=K*TI

CALL DGEAR(N,FCN,FCNJ,X,H,Y, XEND,TOL,METH,MITER,INDEX,IWK
* ,WK,IER)

IF (IER.GT.128) GO TO 20

IF(Y(5).LT.0.0)Y(5)=0.0000001

TTT=TI

ALP=AP*AM/(AP*AM+AKTH*Y(5)**.5+AKTM*AM+AKTA*Y(6)**.5)

XX=-1.*AP*AM*(ALP-1.)/ALP*TTT

RA1=(-1.*PT*ALP+RA1)*EXP(XX/(ALP-1.))+PT*ALP

RA2=(ALP*PT/(ALP-1.)+RA2)*EXP(-1.*XX)-ALP*PT/(ALP-1.)

RA3=(ALP*(PT+2.*RA2)/(ALP-1.)+RA3)*EXP(-1.*XX)-

RA4=RA4+XX*(RA1-RP1)

RA5=RA5+XX*(RA2-RP1)

RA6=RA6+XX*(RA3-RP1)

RP1=(-1.*ALP*(PT-RA1)+RP1)*EXP(XX/(ALP-1.))+ALP*(PT-RA1)

AMN=(RA2+RA5)/(RA1+RA4)*28.

AMW=(RA3+RA6)/(RA2+RA5)*28.

```

```

Y4INS= Y(4)-Y4TOT
BMN= (AMN*Y4INS+BBMN*Y4TOT)/(Y4INS+ Y4TOT)
BMW= (AMW*AMN*Y4INS+BBMW*BBMN*Y4TOT)/BMN/(Y4INS+ Y4TOT)
BBMN= BMN
BBMW= BMW
Y4TOT= Y(4)
QQ= BMW/BMN

RP= AP*Y(2)*AM
RP= RP*28.*60./1.E6/SS
AMOUNT= AMOUNT+ AP*Y(2)*AM*TI
AMOU1= AMOU1+ AKTH*Y(5)**0.5*Y(2)*TI
AMOU2= AMOU2+ AKTM*AM*Y(2)*TI

PN= AMOUNT/(Y(2)+ Y(4))*28.
PN2= AMOUNT/(AMOU1+ AMOU2+ Y(2))*28.

RA1= Y(2)
PT= Y(2)

write(*,*)x,rp,bmn,bmw,qq,pn

WRITE(8,333)X,RP,BMN,BMW,QQ,PN,PN2
111 FORMAT(//,20X,'t=' ,D10.3,7(/,10X,D15.8))
222 FORMAT(7F11.6)
333 FORMAT(F10.3,F10.2,2F10.1,F10.4,2F10.1)

```

10 CONTINUE

20 STOP

END

SUBROUTINE PROGRAM

SUBROUTINE FCN(N,X,Y,YPRIME)

DOUBLE PRECISION Y(N),YPRIME(N),X

INTEGER N

COMMON AM,TT,AP,AKI,AKTH,AKTA,AKTM,AKD,AKDH

IF(Y(5).LT.0)Y(5)=0.

YPRIME(1)=-1.*AKI*Y(1)*Y(6)**.5

YPRIME(2)=AKI*Y(1)*Y(6)**.5-AKD*Y(2)-AKDH*Y(2)*Y(5)**.5

YPRIME(3)=AKD*Y(2)+AKDH*Y(2)*Y(5)**.5

YPRIME(4)=AKTH*Y(2)*Y(5)**.5+AKTM*Y(2)*AM+AKTA*Y(2)*Y(6)**.5

YPRIME(5)=-0.5*AKTH*Y(2)*Y(5)**.5-0.5*AKDH*Y(2)*Y(5)**.5

YPRIME(6)=-0.5*(AKI*Y(1)*Y(6)**.5+AKTA*Y(2)*Y(6)**.5)

RETURN

END

SUBROUTINE FCNJ (N,T,X,DT)

INTEGER N

DOUBLE PRECISION T,X(N),DT(N,N)

RETURN

END

제 6 장 결 론

3년의 본 연구기간으로 국외 선진국의 연구 수준을 넘어 선다는 것은 불가능하고 말할 수 있다. 특히, 많은 연구비의 필요때문에, 또는 연구과정에서 실험기술이나 조작성의 어려움으로 인해 국내연구의 불모지인 분야이므로 더욱 그렇다. 그리고 연구의 목적이 촉매에 대한 연구인데도 중합공정과 중합물의 분석등이 따르므로 많은 시간과 기기가 요구되었다. 이러한 상황이지만 본 연구는 훌륭이 수행되었다.

LLDPE, HDPE, 및PP의 중합촉매로 제조한 각 촉매는 상업화된 촉매에 비해 뒤지지 않은 좋은 활성을 보였고(2차년도 보고서), 활성 뿐만 아니라 우수한 물성의 고분자를 중합하려는 촉매에 대한 개선 연구가 수행되었다(3차년도 보고서). 그리고 중합거동에 대한 수학적 모사화 연구로 중합의 결과를 예측하려는 연구도 수행되었다(3차년도 보고서).

본 연구의 가장 큰 성과는 국내 올레핀 중합촉매및 공정에 대한관심과 연구의욕 측면에서 일반 기업에 대한 파급효과이다. 가장 많은 소비량을 보이는 촉매임에도 불구하고 촉매에 관하여서는 전혀 제법및 특성에 대한 이해없이 수입에만 의존하여 중합하고 있는 현 국내 실정에서 이에대한 연구및 기술개발에 선도적 역할은 충분히 하였다고 믿는다. 이것은 국책과제로서의 가장 큰 성과를 거두었다고 생각된다.

이러한 연구의 국내 활성화는 서로의 경쟁적 연구개발로

국제적으로 몇몇 국가, 기업에 의해 주도되는 올레핀 촉매공정을 국제적 경쟁력이 있는 독자적 기술로 개발하게 되고, 뿐만 아니라 기술 축적을 가져올 것이다. 또한 앞으로 강력히 대두되고 있는 국제 기술 경쟁에 대처해 나갈 수 있을 것이다.

HDPE, PP, LDPE의 소비량이 계속 증가하고 있으므로 촉매에 대한 수요도 계속 증가하고 있다. 또한 새로운 물성의 올레핀 중합물의 요구와 수요가 증가하므로 이에 대한 개발이 계속되고 있으므로 올레핀 중합촉매에 대한 연구는 계속되어야 한다.

감사의 글

본 연구를 수행하는 동안에 도와주신 많은 분들께 감사를 드립니다.
특히 실험에 필요한 시약과 분석에 아낌없이 도움을 주신 유공의
박 상훈 박사님, 대한 유화의 강 수철 고문님, 김 국중 부장님,
정 영태 차장님, 한국화약 중앙 연구소의 변재황 소장님, 호남정유의
채 수영 부장님께 감사를 드립니다.