

메탈로센촉매에 의한 에틸렌과 부텐-1 공중합반응의 탈활성화운동학에 대한 연구

장은범, 맹래원

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 과학연구사업을 더욱 힘있게 벌려 나라의 과학기술수준을 한계단 더 높이며 인민경제를 빨리 발전시키는데 적극 이바지하여야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제77권 261페이지)

메탈로센촉매에 의한 에틸렌중합[1-3]에 대한 연구는 매우 큰 과학적의의를 가진다. 폴리에틸렌은 공업적으로 고압, 가스, 현탁 혹은 용액공정으로부터 생산되는데 메탈로센촉매는 이 모든 공정에 리용되고있다. 메탈로센촉매에 의한 에틸렌중합반응은 주로 현탁조건의 낮은 온도와 압력에서 실현되고있다.

우리는 현탁조건의 낮은 온도와 압력에서 메탈로센촉매에 의한 에틸렌공중합반응의 탈활성화반응운동학을 연구하였다.

실험 방법

시약 톨루올(분석순)은 Na-K합금으로 건조시키고 증류하여 아르곤분위기에서 보관하였다. 에틸렌(99.9%이상)은 분자체와 동탑을 통과시켜 정제하였다. 메탈로센촉매로는 99%이상의 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (촉매 I), $(\text{BenzInd})_2\text{ZrCl}_2$ (촉매 II), $(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (촉매 III)을 리용하였다.

공촉매로는 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}$ (96%), MAO(13%의 톨루올용액)를 리용하였다.

촉매활성화 우선 메탈로센 톨루올용액과 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}$ (물질량비 50배)를 방온도에서 30min동안 교반한 다음 여기에 뜨거운 MAO 톨루올용액(Al/Zr 2 000)을 첨가하였다. 90min 후 촉매용액을 반응기에 주입하였다.

중합 먼저 반응자켓트에 물을 순환시켜 일정한 온도를 보장하였다. 반응기를 100°C 로 가열하고 1h동안 진공시킨 후 마른 질소를 넣고 팽각시켰다. 반응기를 톨루올에 희석시킨 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}$ 용액으로 세척한 다음 해당한 량의 톨루올과 MAO, 부텐-1을 넣었다. 온도를 반응온도까지 올리고 에틸렌으로 반응압력을 보장하였다. 미리 활성화한 촉매용액 5mL를 반응기에 넣어 중합시켰다.(Al/Zr 2 000) 중합 전 기간 일정한 압력이 보장되도록 에틸렌을 저장조로부터 연속적으로 공급하였다.

저장조의 압력변화를 측정하여 에틸렌의 소비량을 결정하였다. 에틸렌공급을 중지하고 반응혼합물을 에타놀에 넣어 반응을 중지시켰다.

각이한 교반속도에서 중합시킨 결과 교반속도가 1 000r/min이상에서는 단량체의 확산효과를 무시할수 있다는것을 확인하였다.

실험결과 및 해석

탈활성화반응의 차수를 다음식들을 리용하여 결정하였다.

$$R_p(t) = R_{p_0} e^{-k_{d1}t} \quad (1)$$

$$\frac{1}{R_p(t)} = \frac{1}{R_{p_0}} + k_{d2}t \quad (2)$$

1차탈활성화반응인 경우 운동학적자료들은 식 (1)에, 2차탈활성화반응인 경우에는 식 (2)에 따른다.

촉매의 농도가 같을 때 60°C에서 촉매종류에 따르는 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 촉매에는 관계없이 탈활성화반응은 모두 1차반응이다. 이것은 메탈로센/MAO촉매계들로 에틸렌을 중합시킨 선행연구결과[3-5]들과 일치한다.

60°C에서 촉매농도에 따르는 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계는 그림 2와 같다.

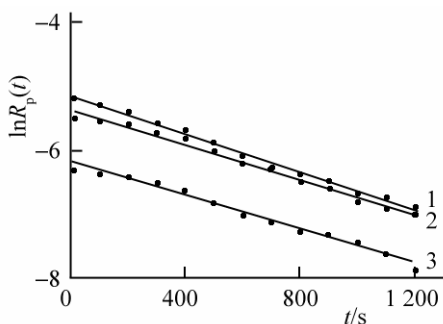


그림 1. 촉매종류에 따르는 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계

1-(Ind)₂ZrCl₂, 2-(BenzInd)₂ZrCl₂,
3-(Flu)₂ZrCl₂;
Zr농도 7.3·10⁻⁶mol/L

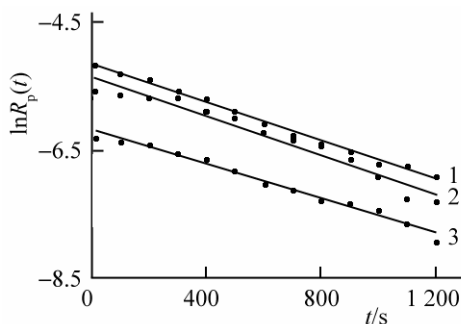


그림 2. 촉매농도에 따르는 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계

1-3은 Zr의 농도가 각각 13.5·10⁻³, 10.5·10⁻³,
7.3·10⁻³mol/L인 경우;

촉매 (Ind)₂ZrCl₂, 공촉매 MAO/Al(Et)_{1.5}(OC₂H₅)_{1.5}

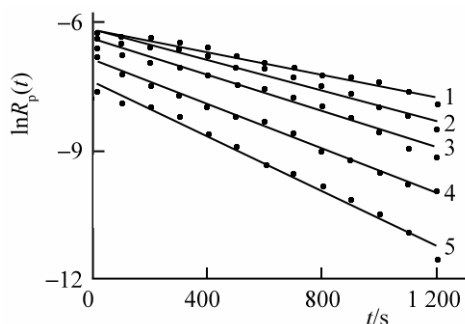


그림 3. 각이한 온도에서 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계

1-5는 온도가 각각 60, 70, 80, 90, 100°C인 경우;
공촉매 MAO/Al(Et)_{1.5}(OC₂H₅)_{1.5},
Zr농도 7.3·10⁻⁶mol/L

시간과 $\ln R_p(t)$ 사이관계의 직선의 경사로부터 탈활성화반응의 속도상수 K_d 를 결정할수 있다. 그림 2에서 보는바와 같이 경사가 평행인것은 K_d 가 촉매 농도에는 무관계하다는것을 보여준다.

촉매 III을 리용할 때 각이한 온도에서 시간과 $\ln R_p(t)$ 사이의 관계는 그림 3과 같다.

같은 방법으로 각이한 온도에서 촉매 I과 촉매 II의 반응운동학곡선을 구하고 아레니우스방정식을 리용하여 촉매 I, II, III을 리용할 때 탈활성화반응의 활성화에너지를 계산한 결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 메탈로센촉매 II, III의 활성화에너지는 촉매 I보다 크다.

표 1. 활성화에너지와 잿음도인자

촉매	활성화에너지/(kJ·mol ⁻¹)	오차/%	잿음도인자/s ⁻¹
(Ind) ₂ ZrCl ₂	35.5	±19	559.15
(BenInd) ₂ ZrCl ₂	41.3	±21	2 199.5
(Flu) ₂ ZrCl ₂	41.2	±22	5 745.3

배위자들의 구조는 촉매의 반감기에 영향을 미친다.[6] 이로부터 각이한 온도에서 측정한 메탈로센 촉매들의 반감기를 계산한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 각이한 온도에서 촉매의 반감기(s)

촉매	온도/°C				
	60	70	80	90	100
(Ind) ₂ ZrCl ₂	495.1	315.2	221.4	158.7	115.7
(BenInd) ₂ ZrCl ₂	495.1	407.7	364.8	288.8	239.0
(Flu) ₂ ZrCl ₂	533.1	385.0	330.0	266.5	210.0

표 2에서 보는바와 같이 배위자의 구조에 따라 탈활성화반응에서 반감기가 달라진다. 60°C에서 비다리결합메탈로센 촉매인 촉매 I, II의 반감기는 촉매 III보다 조금 짧다. 온도가 높아짐에 따라 촉매 I, II, III의 반감기는 다같이 감소하지만 촉매 I에서 탈활성화가 빨리 일어난다. 100°C에서 촉매 II, III의 반감기는 촉매 I보다 약 2배 더 길다. 이것은 촉매 II, III이 열적으로 더 안정하다는 것을 보여준다.

맺는 말

낮은 온도와 압력, 현탁조건에서 메탈로센/메틸알루미늄 산(MAO)계에서 에틸렌과 부텐-1의 공중합반응의 탈활성화운동학을 연구하였다.

중합과정에 촉매 활성 중심들에서 탈활성화반응은 1분자반응으로 일어나며 촉매 농도에 따라 반응속도상수는 일정하다. 활성화에너지와 열안정성은 배위자의 구조에 관계되는데 메탈로센 촉매 II, III의 활성화에너지와 반감기는 촉매 I보다 더 크다.

참고 문헌

- [1] T. M. Ushakova et al.; Kinetics and Catalysis, **5**, 47, 2012.
- [2] Saeid Ahmadjo et al.; Chemical Engineering & Technology, **34**, 2, 249, 2011.
- [3] Otanea Brito de Oliveira et al.; Polymer International, **57**, 8, 1012, 2008.
- [4] E. Rytter et al.; Macromol. Chem. Phys., **199**, 1989, 1998.
- [5] S. Beck et al.; J. Mol. Catal., **A 111**, 67, 1996.
- [6] G. Fink et al.; Macromol. Chem. Phys., **193**, 1359, 1992.

On the Deactivation Kinetics of Copolymerization of Ethene and Butene-1 by Metallocene Catalyst

Jang Un Bom, Maeng Thae Won

We investigated the kinetics of copolymerization of ethene and butene-1 in the metallocene/methylaluminoxan(MAO) system under the conditions of low pressure, temperature and suspension.

The deactivation follows first-order reaction irrelatively with the concentration of catalyst.

The activation energy and thermal stability depend on the ligand structure, the activation energy and half-life of catalyst II and III are higher than that of catalyst I.

Key words: deactivation, half-life, kinetics, metallocene catalyst