

## Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>의 평균립도와 체적밀도에 미치는 인자들의 영향

조혁철, 맹대원, 김명희

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

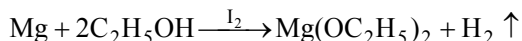
《과학자, 기술자들은 우리 나라 인민경제발전에 절실히 필요한 문제를 자체로 풀기 위한 과학연구사업과 함께 발전된 나라들의 과학기술성공을 우리 나라의 구체적인현실에 맞게 받아들이기 위한 과학연구사업도 잘하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 417페이지)

디에톡시마그네시움은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀생산에 쓰이는 중합촉매제조에서 담체와 촉매의 제조에 리용되는 에틸알콜의 미량수분을 제거하는데 리용되고있다. 현재 폴리프로필렌생산에서 중합촉매로는 디에톡시마그네시움에 TiCl<sub>4</sub>과 전자주개(디부틸프탈라트)를 입힌 찌글러-나타촉매를 많이 리용하고있다.[1-4] 이 중합촉매의 평균립도에 따라서 폴리프로필렌중합물의 평균립도가, 디에톡시마그네시움담체의 평균립도에 따라서 중합촉매의 평균립도가 조절된다. 선행연구[2]에 의하면 담체의 평균립도가 19~20 $\mu$ m일 때가 촉매의 활성이 좋다.

우리는 폴리프로필렌생산에 리용되는 사출형촉매의 담체인 Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>의 평균립도와 체적밀도에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 합리적인 조건을 확립하였다.

### 실험 방법

시약으로는 마그네시움(순도가 99.9%이상인 100~300 $\mu$ m가루), 에틸알콜(99.9%이상), 요드(분석순), *n*-헥산(분석순)을, 기구로는 교반기, 온도계, 환류랭각기, 기포발생기가 달린 500mL 4구플라스크, 립도측정장치(《MCC-AP》), 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하였다. 디에톡시마그네시움담체의 합성반응식은 다음과 같다.



먼저 교반기, 온도계, 환류랭각기, 기포발생기가 설치된 4구플라스크를 건조 및 질소치환시키고 여기에 일정한 량의 에틸알콜과 금속마그네시움을 넣고 교반시킨다.

다음 여기에 촉매인 요드를 넣고 일정한 온도에서 교반하면서 수소발생이 멎을 때까지 반응시킨다. 얻어진 흰색의 생성물을 *n*-헥산으로 여러번 세척하여 미반응알콜을 제거한 후 50~60°C에서 진공건조시켜 흰색의 디에톡시마그네시움을 얻었다.

제조한 디에톡시마그네시움담체를 립도측정장치(《MCC-AP》)에서 평균립도를 측정하고 주사전자현미경으로 립도분석을 진행하였다.

또한 디에톡시마그네시움담체의 체적밀도를 측정하였다. 측정방법은 다음과 같다. 먼저 10mL 시험관의 질량을 천평에서 측정하였다.(*m*<sub>1</sub>) 다음 시험관에 디에톡시마그네시움을 10mL 눈금까지 채워넣고 질량을 측정하였다.(*m*<sub>2</sub>)

디에톡시마그네시움의 체적밀도는 다음식으로 계산하였다.[2]

$$\rho = (m_2 - m_1)/10$$

## 실험결과 및 고찰

실험에서는 마그네시움의량을 고정하고 다른 인자들을 변화시키면서 디에톡시마그네시움담체의 평균립도와 체적밀도에 미치는 인자들의 영향을 검토하였다.

교반속도의 영향 물질량비( $I_2/Mg$ ) 0.004 6, 물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ ) 8, 반응온도  $60^\circ C$ ,  $n$ -헥산의 첨가량 10%인 조건에서 교반속도에 따르는 디에톡시마그네시움의 평균립도와 체적밀도변화를 고찰한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 교반속도에 따르는 디에톡시마그네시움의 평균립도와 체적밀도의 변화

| 교반속도/( $r \cdot min^{-1}$ ) | 생성물평균립도/ $\mu m$ | 체적밀도/( $g \cdot cm^{-3}$ ) |
|-----------------------------|------------------|----------------------------|
| 300                         | 11.2             | 0.29                       |
| 240                         | 13.8             | 0.33                       |
| 160                         | 15.3             | 0.35                       |
| 60                          | 19.5             | 0.42                       |
| 50                          | 23.7             | 0.49                       |
| 30                          | —                | —                          |

표 1에서 보는바와 같이 교반속도가 감소함에 따라 생성물의 평균립도와 체적밀도는 증가하는데 60r/min에서의 평균립도는  $19.5 \mu m$ , 체적밀도는 0.42로서 좋으며 그 이하에서는 평균립도가 커지므로 촉매의 성능에 영향을 미치게 된다. 따라서 합리적인 교반속도는 60r/min이다.

물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ )의 영향 물질량비( $I_2/Mg$ ) 0.004 6, 반응온도  $60^\circ C$ ,  $n$ -헥산의 첨가량 10%, 교반속도 60r/min인 조건에서 마그네시움에 대한 에틸알콜의 물질량비에 따르는 디에톡시마그네시움의 평균립도와 체적밀도변화를 고찰한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ )에 따르는 평균립도와 체적밀도의 변화

| 물질량비 | 생성물평균립도/ $\mu m$ | 체적밀도/( $g \cdot cm^{-3}$ ) |
|------|------------------|----------------------------|
| 6    | 32.8             | 0.47                       |
| 7    | 29.4             | 0.45                       |
| 8    | 19.5             | 0.42                       |
| 9    | 18.2             | 0.34                       |

표 2에서 보는바와 같이 마그네시움에 대한 에틸알콜의 물질량비가 증가함에 따라 생성물의 평균립도와 체적밀도는 작아지는데 물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ ) 8에서 평균립도는  $19.5 \mu m$ , 체적밀도는 0.42이며 그 이상에서는 작아진다. 디에톡시마그네시움담체의 평균립도와 체적밀도가 작으면 촉매의 립도가 작아지는데 그러면 중합물에는 가루분이 많아지고 중합물의 물성이 떨어진다. 따라서 합리적인 물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ )는 8이다.

마그네시움에 대한 요드의 물질량비의 영향 물질량비( $C_2H_5OH/Mg$ ) 8, 반응온도  $60^\circ C$ ,  $n$ -헥산의 첨가량 10%, 교반속도 60r/min일 때 마그네시움에 대한 요드의 물질량비에 따르는 디에톡시마그네시움의 평균립도와 체적밀도변화를 고찰한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 물질량비(I<sub>2</sub>/Mg)에 따르는 평균립도와 체적밀도의 변화

| 물질량비    | 생성물평균립도/ $\mu\text{m}$ | 체적밀도/(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|---------|------------------------|----------------------------|
| 0.003 9 | 29.3                   | 0.44                       |
| 0.004 6 | 19.5                   | 0.42                       |
| 0.007 7 | 13.7                   | 0.32                       |
| 0.009 6 | 10.2                   | 0.25                       |

표 3에서 보는바와 같이 마그네슘에 대한 요드의 물질량비를 늘이면 생성물의 평균립도와 체적밀도는 작아지며 물질량비(I<sub>2</sub>/Mg) 0.004 6에서 평균립도는 19.5 $\mu\text{m}$ , 체적밀도는 0.42이며 그 이상에서는 평균립도와 체적밀도가 작아진다. 요드첨가량을 줄이면 반응속도가 느려지는데 물질량비 0.003 9이하에서는 오랜 시간동안 가열하여도 반응이 잘 진행되지 않는다. 따라서 합리적인 물질량비(I<sub>2</sub>/Mg)는 0.004 6이다.

*n*-헥산첨가량의 영향 일반적으로 생성물의 평균립도를 조절하려면 보통 에틸알콜을 적게 넣어야 하는데 이때 반응물의 점성이 높아져 교반이 어려워지고 요구하는 립도를 보장하기 어려워진다.[2] 이때 반응용매로 *n*-헥산을 넣어주면 반응이 순조롭게 진행되고 중합물의 립도를 균일하게 보장하는데도 유리해진다.

물질량비(I<sub>2</sub>/Mg) 0.004 6, 물질량비(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Mg) 8, 반응온도 60℃, 교반속도 60r/min인 조건에서 *n*-헥산의 첨가량에 따르는 디에톡시마그네슘의 평균립도와 체적밀도의 변화를 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. *n*-헥산의 첨가량에 따르는 평균립도와 체적밀도의 변화

| <i>n</i> -헥산의 첨가량/% | 생성물평균립도/ $\mu\text{m}$ | 체적밀도/(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|---------------------|------------------------|----------------------------|
| —                   | 16.3                   | 0.29                       |
| 5                   | 17.7                   | 0.35                       |
| 10                  | 19.5                   | 0.42                       |
| 20                  | 24.3                   | 0.47                       |

표 4에서 보는바와 같이 *n*-헥산의 첨가량을 늘이면 생성물의 평균립도와 체적밀도는 커지며 *n*-헥산의 첨가량 10%에서 평균립도는 19.5 $\mu\text{m}$ , 체적밀도는 0.42이며 그 이상에서는 평균립도가 너무 커져서 촉매의 활성이 낮아진다. 따라서 합리적인 *n*-헥산의 첨가량은 10%이다.

반응온도의 영향 물질량비(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Mg) 8, 물질량비(I<sub>2</sub>/Mg) 0.004 6, *n*-헥산의 첨가량 10%, 교반속도 60r/min일 때 반응온도를 변화시키면서 디에톡시마그네슘의 평균립도와 체적밀도의 변화를 고찰한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 반응온도에 따르는 평균립도와 체적밀도의 변화

| 반응온도/℃ | 생성물평균립도/ $\mu\text{m}$ | 체적밀도/(g·cm <sup>-3</sup> ) |
|--------|------------------------|----------------------------|
| 50     | 15.3                   | 0.29                       |
| 55     | 17.9                   | 0.35                       |
| 60     | 19.5                   | 0.42                       |
| 65     | 18.3                   | 0.37                       |
| 70     | 17.7                   | 0.31                       |

표 5에서 보는바와 같이 반응온도가 높을수록 생성물의 평균립도와 체적밀도는 증가

하다가 60℃에서는 생성물의 평균립도는  $19.5\mu\text{m}$ 이고 체적밀도는 0.42이며 그 이상에서는 감소한다. 그러므로 이러한 담체로 만든 촉매는 활성이 떨어지고 가루분이 많아지므로 중합물의 물성이 떨어진다. 따라서 합리적인 반응온도는 60℃이다.

디에톡시마그네시움의 주사전자현미경분석 물질량비( $\text{I}_2/\text{Mg}$ ) 0.004 6, 물질량비( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Mg}$ ) 8, 반응온도 60℃, *n*-헥산의 첨가량 10%, 교반속도 60r/min인 조건에서 합성한 디에톡시마그네시움의 주사전자현미경분석결과는 그림과 같다.

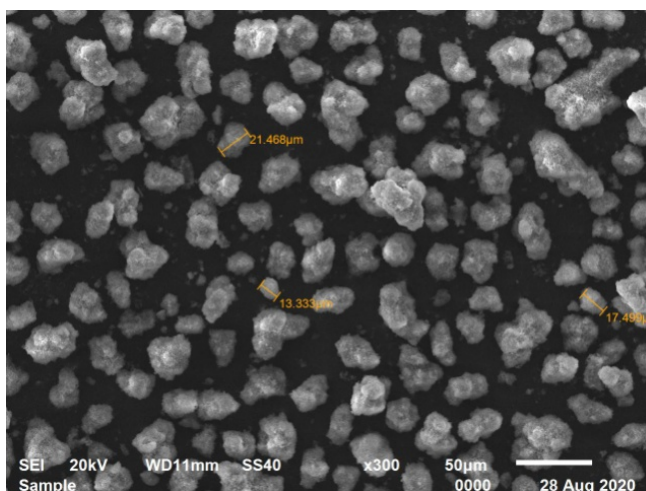


그림. 디에톡시마그네시움의 SEM사진

그림에서 보는바와 같이 디에톡시마그네시움의 평균립도는  $19.5\mu\text{m}$ 이며 립도분포가 고르롭고 체적밀도는 0.42이라는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

폴리프로필렌생산에 리용되는 사출형촉매의 담체인  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 의 평균립도와 체적 밀도에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 합리적인 조건을 확립하였다.

합리적인 조건은 물질량비( $\text{I}_2/\text{Mg}$ ) 0.004 6, 물질량비( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Mg}$ ) 8, *n*-헥산의 첨가량 10%, 반응온도 60℃, 교반속도 60r/min이며 이 조건에서 제조한 디에톡시마그네시움의 평균립도는  $19.5\mu\text{m}$ 로서 립도분포가 고르롭고 체적밀도는 0.42이다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 66, 3, 63, 주체109(2020).
- [2] Wenbo Song et al.; US 20150246986 A1, 2015.
- [3] Gurmeet Singh et al.; US 20150203604 A1, 2015.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

## Effects of Factors on the Average Particle Size and the Bulk Density of Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

*Jo Hyok Chol, Maeng Thae Won and Kim Myong Hui*

We considered the effects of factors on the average particle size and the bulk density of Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> used as the support of the propylene polymerization catalyst and found out the reasonable reaction conditions.

The average particle size is 19.5 $\mu$ m and the bulk density is 0.42, when the stirring rate is 60r/min, the addition amounts of *n*-hexane is 10%, the molar ratio of magnesium and ethyl alcohol is 8, the molar ratio of magnesium and iodine is 0.004 6 and the reaction temperature is 60°C.

Keywords: magnesium diethoxide, bulk density, polypropylene