

# 올레핀중합촉매활성의 특이한 온도의존성에 관한 해석

최명룡, 김진성

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《인민경제 모든 부문의 생산기술공정과 생산방법, 경영활동을 새로운 과학적도대우에 올려세우기 위한 연구사업도 강화하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

우리는 저급올레핀들의 중합 및 공중합공정들의 최적화를 실현하기 위한 일환으로 이 공정들에 쓰이는 배위화합물촉매들에서 온도에 따르는 특이한 중합활성변화가 나타나는 원인을 운동학적으로 해석하였다.

## 1. 문 제 설 정

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌공중합고무생산에 쓰이는 찌글러-나파촉매는 1950년대초에 개발되어 오늘까지 널리 쓰이고있지만 이 촉매에 대한 연구[1, 2]는 세계적범위에서 계속 진행되고있다.

우리 나라에서도 이 촉매연구분야에서 큰 전진을 이룩하여 첨단촉매인 4세대중합촉매가 공업에 도입되고있다.

일반적으로 화학공업에서 촉매의 활성은 해당한 공정에서 단위질량의 촉매(또는 촉매유효성분)가 단위시간동안에 생산한 제품의 량으로 평가한다.

비가역반응에서 촉매의 활성은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하는것이 정상이다. 그러나 찌글러촉매와 같은 배위화합물중합촉매인 경우에는 사정이 다르다. 이 촉매가 참가하는 중합반응에서는 촉진되는 사슬성장과정만이 아니라 촉매의 복잡한 불활성화과정이 동반되는것으로 하여 온도에 따라 촉매의 중합활성이 특이하게 변화된다.

온도에 따르는 중합활성의 변화는 단조증가, 단조감소, 증가-감소 3가지 형태이다. 위에서 언급한 3가지중에서 2번째와 3번째가 특이한 형태이다. 선행연구에서는 이러한 실험적사실들에 대하여 온도가 증가하면 사슬성장반응속도와 함께 촉매의 불활성화속도도 증가하기때문이라는 극히 정성적인 해석만을 주었다. 그러므로 우리는 이 촉매계들의 온도에 따르는 특이한 활성변화를 운동학적으로 해석하기로 하였다.

## 2. 운동학적 및 해석적기초

알려진바와 같이 촉매중합속도식

$$r = k_g[M][C] \quad (1)$$

에서  $[M]$ 은 단량체의 농도,  $[C]$ 는 촉매의 농도이다.

식 (1)에서 단량체  $M$ 만이 아니라 촉매  $C$ 의 농도도 중합시간에 따라 부단히 감소한다. 그러므로 식 (1)에서 촉매의 농도는 일반화불활성화속도방정식

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] + k_2[C]^2 \quad (2)$$

을 풀어야 구할수 있다.

$$[C] = [C]_0 \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 / k_1 [C]_0 (1 - e^{-k_1 t}) + 1} \quad (3)$$

편의상  $[M]$ 을  $[M]_0$ 으로 고정시키면 중합반응속도식은

$$r = k_s [M]_0 [C] = r_0 \frac{e^{-k_1 t}}{k_2 / k_1 [C]_0 (1 - e^{-k_1 t}) + 1} \quad (4)$$

으로 된다. 촉매의 공업적인 촉매활성은 식 (4)를  $t=0 \sim 1\text{h}$ 까지의 구간에서 적분하여 얻게 된다.

$$[R] = \frac{k_s}{k_2} [M]_0 \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} [C]_0 (1 - e^{-k_1 t}) + 1 \right] \quad (5)$$

여기서  $[R]$ 는 단량체의 농도로 환산된 중합물의 농도이다.

먼저 촉매의 최대활성이 나타나는 운동학적인 구간을 보기로 하자

만일  $k_1 t \ll 1$  (는 1보다 작지 않으므로  $k_1 \ll 1$ )이면  $1 - e^{-k_1 t} \approx k_1 t$  이므로

$$[R] \approx \frac{k_s}{k_2} [M]_0 \ln(k_2 [C]_0 t + 1) \quad (2\text{분자불활성화}) \quad (6)$$

로 된다. 만일  $k_2 [C]_0 t \ll 1$  ( $k_2 > 1$ ,  $t > 1$  이면  $[C]_0 \ll 1$ ) 이면  $\ln(k_2 [C]_0 t + 1) \approx k_2 [C]_0 t$  이므로

$$[R] \approx k_s [M]_0 [C]_0 t \quad (7)$$

로 된다. 식 (7)에는  $k_s$ 만이 들어있으므로 중합활성의 특이한 온도변화는 없을것이며 온도에 따라 중합촉매의 활성은 커진다.

한편  $t \rightarrow \infty$ 이면 식 (5)는

$$[R]_\infty \approx \frac{k_s}{k_2} [M]_0 \ln \left( \frac{k_2}{k_1} [C]_0 + 1 \right) \quad (8)$$

로 되어 이것은 주어진 촉매의 주어진 온도에서의 총활성(거듭량)으로 된다.

식 (8)에서  $\frac{k_2 [C]_0}{k_1} \ll 1$  ( $k_2 [C]_0 \ll k_1$ ) 이면 촉매의 1분자불활성화가 일어날 조건이다. 그러면 로그의 성질을 리용하여 식

$$[R]_\infty \approx \frac{k_s}{k_2} [M]_0 \cdot \frac{k_2}{k_1} [C]_0 = \frac{k_s}{k_1} [M]_0 [C]_0 \quad (9)$$

을 얻을수 있다. 이 경우  $k_s / k_1 = k_{결}$  으로 놓을수 있고  $k_{결}$ 의 온도의존성은 아레니우스관계로 나타내므로 중합온도를 높이면  $[R]_\infty$ 는 단조적으로 증가한다.

식 (8)에서  $\frac{k_2 [C]_0}{k_1} \gg 1$  이면 촉매의 불활성화가 2분자물림새로 일어날 조건이다. 이때 로그항에서 1을 무시할수 있으므로

$$[R]_\infty \approx \frac{k_s}{k_2} [M]_0 \ln \left( \frac{k_2}{k_1} [C]_0 \right) \quad (10)$$

으로 쓸수 있다. 식 (10)의 속도상수들을 아레니우스식으로 바꾸고 잣음도인수를 포함한 상수들을 한데 묶으면

$$[R]_{\infty} \approx B_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{RT}} \left( \ln B_2 - \frac{\Delta E_2}{RT} \right) \quad (11)$$

이다. 여기서  $B_1 = \frac{k_{\text{정}}}{k_2} [M]_0$ ,  $B_2 = \frac{k_2}{k_1} [C]_0$ ,  $\Delta E_1 = E_{\text{정}} - E_2$ ,  $\Delta E_2 = E_2 - E_1$ 이다.

식 (11)을  $T$ 로 미분하고  $T_{\text{최}}$ 일 때  $\frac{d[R]_{\infty}}{dT} = 0$ 이므로

$$T_{\text{최}} \approx \frac{\Delta E_1^2 \Delta E_2}{R(\ln B_2 \Delta E_1^2 - R \Delta E_2)} \quad (12)$$

를 얻을수 있다.  $R \Delta E_2 \leq \ln B_2 \Delta E_1^2$ 이므로

$$T_{\text{최}} \approx \frac{\Delta E_2}{R \ln B_2} \quad (13)$$

이다.

한편 촉매의 불활성화가 2분자물립새로 일어나며  $t=\infty$ 가 아닌 경우에는 식 (6)을  $T$ 로 미분하여 해석해보아야 한다. 식 (6)의 로그항에서 1을 무시할수 있으므로

$$[R] \approx \frac{k_{\text{정}}}{k_2} [M]_0 \ln(k_2 [C]_0 t) \quad (14)$$

이며 이 식은 식 (10)과 형태가 같아진다. 그러면

$$T_{\text{최}} \approx \frac{E_2}{R \ln B_2} \quad (15)$$

이다. 여기서  $B_2 = k_2 [C]_0 t$ 이다.

식 (13)에서는  $t=\infty$ 일 때의 최대거듭률을 주는 온도를 지적했지만 식 (15)에서는  $1 < t < \infty$ 일 때의 최대거듭률을 주는 온도를 제시해주고있다.

그리고  $E_2 > \Delta E_2$ 이므로 명백히  $T_{\text{최}} < T_{\text{최}}$ 임을 알수 있다.

### 3. 계산모의실험 및 결과

계산모의실험은 에틸렌-프로필렌 공중합고무합성촉매  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 와 초고분자량폴리에틸렌 중합촉매  $\text{Ti}(\text{OBu})_4\cdot\text{SiO}_4\cdot\text{PMS}\cdot\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 들에 대하여 진행하였다.

에틸렌-프로필렌 공중합고무합성촉매의 모의속도상수들의 온도의존성은 다음과 같다.

$$k_1 = 3.000 \times 10^5 \exp(-41\ 500/RT) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 8.000 \times 10^7 \exp(-38\ 700/RT) \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

$$k_{\text{정}} = 2.000 \times 10^6 \exp(-19\ 100/RT) \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

초고분자량폴리에틸렌 중합촉매의 모의속도상수들은 다음과 같다.

$$k_1 = 3.000 \times 10^5 \exp(-15\ 860/RT) \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = 3.000 \times 10^6 \exp(-39\ 400/RT) \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

$$k_{\text{정}} = 1.000 \times 10^8 \exp(-20\ 000/RT) \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$$

표 1과 2에 실험온도에서의 속도상수값들을 주었다.

표 1. 에틸렌-프로필렌공중합고무합성촉매반응의 속도상수

| $T/K$ | $k_1 \times 10^3 / \text{min}^{-1}$ | $K_2 / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ | $k_3 / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ |
|-------|-------------------------------------|--|--|
| 273   | 3.439                               | 3.149  | 443.0  |
| 283   | 6.561                               | 5.752  | 596.4  |
| 293   | 11.98                               | 10.083   | 786.8  |
| 303   | 21.02                               | 17.033   | 1 019.6  |
| 313   | 35.58                               | 27.826   | 1 298.5  |

표 2. 초고분자량폴리에틸렌중합촉매반응의 속도상수

| $T/K$ | $k_1 \times 10^3 / \text{min}^{-1}$ | $k_2 / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ | $k_3 \times 10^{-4} / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$ |
|-------|-------------------------------------|--|---|
| 323   | 8.169                               | 1.274  | 5.828   |
| 333   | 9.754                               | 1.980  | 7.289   |
| 343   | 11.53                               | 2.998  | 8.998   |
| 353   | 13.50                               | 4.434  | 10.98   |

매 온도에서 촉매의 초기농도를 변화시키면서 계산한 생성물의 농도  $[R]_{60}$ 과  $[R]_{\infty}$ 를 표 3, 4에 주었다.

표 3. 촉매의 초기농도에 따르는 온도별 E-P공중합촉매의 농도  $[R]_{60}$ 과  $[R]_{\infty}$

| $T/K$ | 촉매의 초기 농도 $[C]_0$ 과 단량체의 농도              |                |  |                |  |                |  |                |
|-------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|--|----------------|
|       | $[C]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{mol/L},$ |                |
|       | $[M]_0 = 600 \text{mol/L}$               |                | $[M]_0 = 600 \text{mol/L}$                 |                | $[M]_0 = 60 \text{mol/L}$                |                | $[M]_0 = 60 \text{mol/L}$                |                |
|       | $[R]_{60}$                               | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                                 | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                               | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                               | $[R]_{\infty}$ |
| 273   | 6 913.8                                  | 31 819         | 19 244                                     | 72 962         | 4 393.4                                  | 12 996         | 8 406.3*                                 | 19 568         |
| 283   | 8 295.4                                  | 22 612         | 22 161                                     | 52 220         | 4 736.4*                                 | 9 366          | 8 391.2                                  | 1 4178         |
| 293   | 9 146.2                                  | 16 445         | 23 367*                                    | 37 226         | 4 695.0                                  | 6 901          | 7 821.0                                  | 10 499         |
| 303   | 9 152.2*                                 | 12 212         | 22 493                                     | 28 558         | 4 311.1                                  | 5 187          | 6 885.7                                  | 7 929          |
| 313   | 8 294.3                                  | 9 241          | 19 884                                     | 21 732         | 3 706.9                                  | 3 970          | 5 785.4                                  | 6 096          |

\* 주어진 실험조건에서 제일 큰 활성값,  $[R]_{60}$ 은 60min 지난 후 생성물의 농도

표 4. 촉매의 초기농도에 따르는 온도별 초고분자량폴리에틸렌중합촉매의 농도  $[R]_{60}$ 과  $[R]_{\infty}$

| $T/K$ | 촉매의 초기 농도 $[C]_0$ 과 단량체의 농도  |                |                               |                |                              |                |                              |                |
|-------|------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
|       | $[C]_0 = 0.01 \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 0.017 \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 0.03 \text{mol/L},$ |                | $[C]_0 = 0.05 \text{mol/L},$ |                |
|       | $[M]_0 = 1.0 \text{mol/L}$   |                | $[M]_0 = 1.0 \text{mol/L}$    |                | $[M]_0 = 1.0 \text{mol/L}$   |                | $[M]_0 = 1.0 \text{mol/L}$   |                |
|       | $[R]_{60}$                   | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                    | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                   | $[R]_{\infty}$ | $[R]_{60}$                   | $[R]_{\infty}$ |
| 323   | 21 623                       | 42 991         | 32 327                        | 59 241         | 47 308                       | 79 442         | 63 658*                      | 99 467         |
| 333   | 23 616                       | 40 810         | 34 156                        | 54 969         | 48 147*                      | 72 110         | 62 740                       | 88 780         |
| 343   | 24 978                       | 38 452         | 34 980*                       | 50 734         | 47 671                       | 65 282         | 60 446                       | 79 219         |
| 353   | 25 695*                      | 36 024         | 34 928                        | 46 659         | 46 223                       | 59 034         | 57 289                       | 70 752         |

\* 주어진 실험조건에서 제일 큰 활성값

표 3과 4에서 보는것처럼  $[R]_{60}$ 이 온도에 따라 변하는 형태는 3가지이다. 그리고 주어진 촉매우에서 최대활성을 나타내는 온도는 촉매의 초기농도가 묽을수록 높고 짙을수록 낮다. 그러나  $[R]_{\infty}$ 의 값은  $[C]_0$ 에 관계없이 온도가 높아질수록 낮아졌다.

표 3의 \*값들에 해당하는 온도  $T_{\text{최}}$ 를  $\ln[C]_0$ 값에 따라 점찍은 그래프를 그림 1에 주었다.

그리고 그림 1에 식 (15)로 계산한  $\ln[C]_0$ 값에 따르는  $T_{\text{최}}$ 의 변화를 함께 주었다. 그림 2에는 표 4의  $T_{\text{최}}$ 값과 식 (15)로 계산한  $T_{\text{최}}$ 값을 보여주었다.

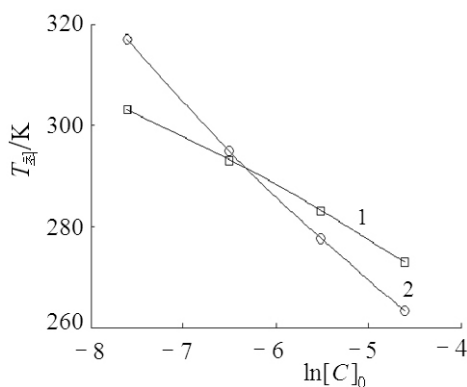


그림 1. E-P공중합촉매의  $\ln[C]_0$ 값에 따르는  $T_{\text{최}}$ 의 변화곡선  
1—실험값, 2—계산값

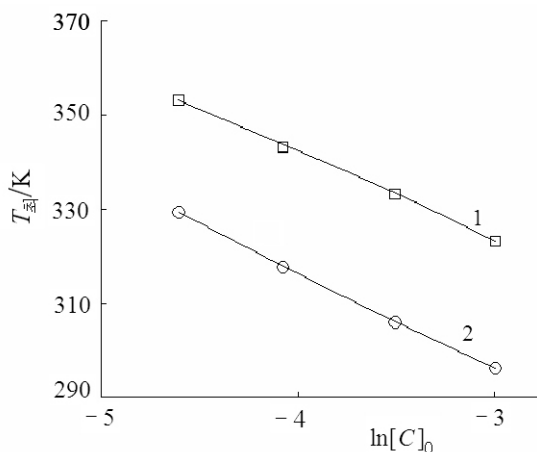


그림 2. E공중합촉매의  $\ln[C]_0$ 값에 따르는  $T_{\text{최}}$ 의 변화곡선  
1—실험값, 2—계산값

그림 1, 2에서 보는바와 같이 모의실험과 식 (15)에 의한 계산결과는  $T_{\text{최}}$ 의 절대값에서는 적지 않은 차이가 있지만 촉매의 초기농도에 따르는 변화경향은 같다. 온도의 절대값이 차이나는 원인은 몇차례의 근사를 가정하고 이끌어낸 식 (15) 자체에 있다.

이상의 운동학적인 해석과 계산모의실험을 통하여 올레핀중합촉매들에서 관찰되는 활성은 특이한 온도의존성이 촉매의 2분자불활성화과정과 1분자불활성화과정이 함께 일어나는데 있으며 촉매의 초기농도값이 작을수록 최대활성이 발현되는 온도는 높아진다는 것을 알수 있다. 촉매를 바꿀 때 2분자불활성화에너르기가 큰것일수록 최대활성온도는 높아진다.(식 (15))

## 맺는 말

1) 올레핀중합촉매활성의 특이성은 촉매의 불활성화과정이 운동학적복잡성을 가지는데 기인된다. 만일 촉매가 운동학적으로 비교적 단순하게 불활성화될수 있는 조건을 지어 준다면(1분자물림새와 2분자물림새) 이러한 특이성은 관찰되지 않는다. 그리고 중합온도가 주어진 조건에서 최대활성온도보다 낮은 영역에 놓일 때에도 사정은 마찬가지이다.

2) 주어진 촉매에서의 최대활성온도는 촉매의 초기농도가 작을수록 높다.

$$T_{\text{최}} \propto \frac{E_2}{R(A + \ln[C]_0)}$$

고활성촉매인 경우 촉매의 초기농도를 작게 할수밖에 없으므로 2분자불활성화과정이 억제되면서  $T_{\text{최}}$ 값이 현저히 커지며 따라서 활성의 온도의존성에서 특이성이 나타날 확률은 작아진다.

## 참 고 문 헌

- [1] F. T. Edelmann; Coordination Chemistry Reviews, 318, 29, 2016.
- [2] Andrea Vecchi; Coordination Chemistry Reviews, 291, 95, 2016.

주제 107(2018)년 10월 5일 원고접수

## **Analysis of Singular Temperature Dependence of Olefin Polymerization Catalyst Activity**

*Choe Myong Ryong, Kim Jin Song*

On the basis of polymerization catalyst inactivation process, we analyzed the characteristics of catalyst activity change according to the temperature and established the method for calculating the maximum activity temperature of catalyst.

Key words : polymerization catalyst, inactivation, rate constant