

재결정법으로 제조된 $MgCl_2$ 담체의 용매제거 방법에 따른 Ziegler-Natta 촉매의 형상 특성

정진석, 박홍만*, 이화영
서울대학교 화학공학과, 한화그룹종합연구소*

**The characteristics of the morphology of a Ziegler-Natta catalyst prepared with
the different method of desolvation of the $MgCl_2$ supports prepared by the
recrystallization method**

Jin Suk Chung, Hong Man Park*, Wha Young Lee
Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ., Hanwha Group R&D center*

서론

불균일계 촉매에 의한 올레핀 중합의 여러 분야중 촉매 입자들의 형상조절(morphology control)은 산업적인 흥미가 있는 분야 중의 하나이다. 중합체의 최종적인 모습 - 입자의 모양, 입자의 크기 분포, bulk density - 등은 고분자 가공과 downstream handling에 영향을 준다. 그런데, 불균일계 촉매에 의한 올레핀 중합에서 중합체의 형상은 일반적으로 촉매의 그것을 복제하는 현상(replica phenomena)을 보인다. 따라서 촉매의 형상을 조절할 수 있다면 최종적인 생산물의 형상의 조절이 가능하다. 촉매 입자의 여러 형상중에서 입자 크기는 특히 적절한 크기의 중합체를 생산하거나 기상 중합 반응기에서 좋은 유동화를 이루는데 상당한 영향을 끼친다. 한편, 촉매의 형상은 담체의 형상으로부터 조절할 수 있다.

본 연구에서는 촉매의 형상을 개선하기 위해 $MgCl_2$ 담체를 재결정법으로 제조하고 이때 사용된 용매를 담체로부터 제거하기 위한 여러가지 방법들이 촉매의 형상에 미치는 영향을 고찰해 보았다.

이론

올레핀 중합용 고효율성 담체로서 일반적으로 $MgCl_2$ 가 가장 좋은 것으로 알려져 있으며 이를 활성화 하는 방법으로 이것을 ball-분쇄하는 물리적 방법이 가장 많이 사용되고 있다[1]. 그러나, ball-분쇄는 촉매의 형상조절을 할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서, ball-분쇄법의 단점을 극복하기 위하여 다양한 Mg 화합물과 $TiCl_4$ 의 화학반응에 의한 촉매 제조방법이나 침전법, 재결정법등이 많이 연구되고 있다.

한편, $MgCl_2$ 를 용매로 알콜을 사용한 경우 n-decane상에서 재결정시킨 담체는 다량의 알콜을 함유하고 있다(Table 1). 담체내 남아 있는 알콜은 $TiCl_4$ 담지시 $TiCl_4$ 와 격렬히 반응하여 HCl gas를 발생시키면서 담체 형태를 깨뜨리며, 루이스 염기로 작용하므로 $TiCl_4$ 의 활성점을 비활성화시킨다[3]. 따라서, 재결정후 담체내의 알콜을 제거할 필요가 있다. 담체내에 남아있는 알콜을 제거하는 방법은, 담체내 알콜이 탈착하는 온도 이상에서 carrier gas를 흘리며 담체를 건조시키는 방법[4], 유기 알루미늄 화합물과 반응을 시켜 알콜을 제거시키는 방법[5], 저급 탄화수소 용매로 담체내 알콜을 추출하여 제거시키는 방법[6]등이 있는것으로 알려져 있다.

실험

담체 및 촉매의 제조

촉매 제조시의 모든 과정은 공기와의 접촉을 방지하기 위하여 정제된 질소를

담체의 모습을 제대로 유지하지 못했으며 표면적이 큰 폭으로 증가했다. 촉매 제조 후 Ti 함량은 열탈알콜과정을 거친 담체에 비해 컸는데 이는 전자의 경우와 달리 담체의 표면이 이질적이고 담체에 발달한 crack등으로 Ti 담지가 용이했기 때문으로 생각된다. 재결정시킨 담체를 실란계 화합물을 반응시켜 담체의 탈알콜을 수행하였을때는 사용한 실란계 화합물의 종류와 양에 따라 담체내에 남아 있는 알콜의 양이 차이가 있었다. 그러나 알콜의 제거가 잘되는 경우 반응후 담체는 대부분 재결정직후의 구형 모습을 유지하지 못했다.

참고문헌

1. P.Galli, P.Barbe, G.Guidetti et.al., *Eur.Polym.J.*, 19,19(1983)
2. J.S.Chung, H.M.Park, I.K.Song, W.Y.Lee, *Macromol.Chem.Phys.*, 196,1205(1995)
3. H.M.Park and W.H.Lee, *Eur.Polym.J.*, 28(11), 1417(1992).
4. Montecatini Edison S.p.A., It.Pat.4 314 911(1982).
5. Asahi Chemical Ind.Co.,Ltd., Jap.Pat. 59 210 909(1984).
6. H.Qichen, Q.Yanlong, Z.Junning and T.Yuuqi, *J.Struct.Chem.*, 6,43(1987).

Table 1. Characteristics of supports and catalysts prepared with different method of desolvation of the $MgCl_2 \cdot nCH_3OH$

Support treated	Support		Catalyst		
	CH ₃ OH content (wt%)	Surface area(m ² /g)	Ti Content (wt%)	Avg. particle size(μm)	Shape
Recrystallized Support	60.6	24.2	-	41.1	Spherical
None	9.3	105.1	6.35	13.5	Granular
thermal desolvation	trace	39.0	0.63	20.2	Spherical
TEA treatment	14.3	107.4	2.34	11.7	Granular
Silylation ^{a)}	trace-10.2	n.d.	0.63-4.2	ca. 20	Granular or Spherical

a) the properties of supports depend on the silylating donors.

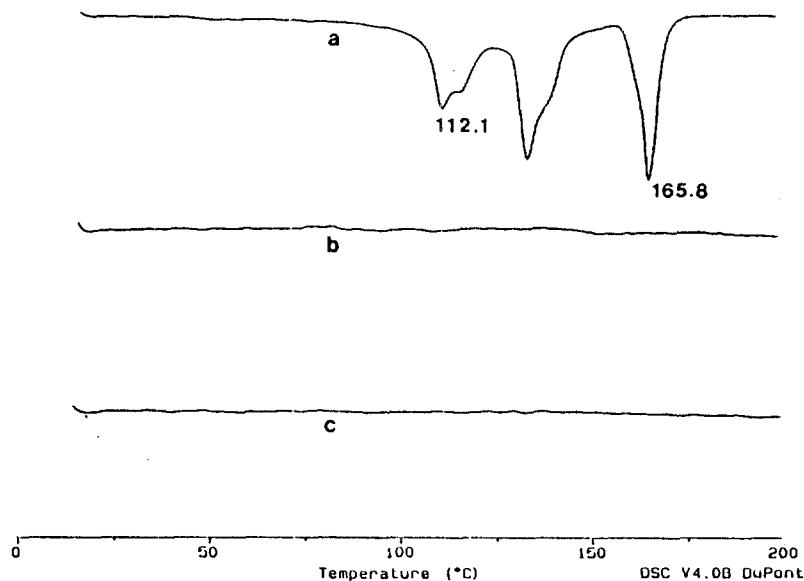
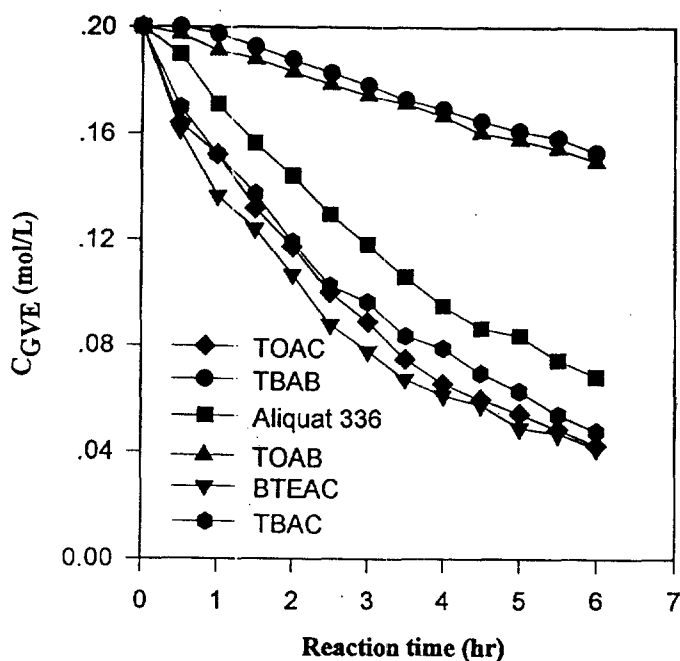


Fig.1. DSC results of the recrystallized support and the catalyst: (a) $MgCl_2 \cdot nCH_3OH$; (b) after thermal desolvation; (c) catalyst.

담체내에서 결정수로 작용하는 CH_3OH 은 $165^\circ C$ 이하에서 탈착됨을 알 수 있었고 열탈건조후 담체와 촉매는 더이상의 용매 탈착을 보이지 않았다. 한편, 표면적의 변화는 알콜 제거전 담체의 형태가 유지되었기 때문에 큰 변화가 없었다. SEM 관찰 결과, 담체는 표면이 단조로운 형태를 보였으며 $TiCl_4$ 반응후 촉매의 Ti 함량이 상대적으로 적은 결과를 보이는 이유로 생각된다. 재결정시킨 담체를 TEA로 반응시킨 담체는 담체내의 알콜과 알킬알루미늄과의 격렬한 반응으로 인해

Table 1. Apparent Rate Constant(k') and Yield of Reaction of GVE and CO_2 under Atmosphere Pressure

Catalyst(mmol)	k' (hr^{-1}) X 10^{-2}	Yield (%)
TBAB(1)	4.17	23.5
TOAB(1)	4.50	25.2
NaI(1)	4.32	22.8
KI(1)	3.75	20.5
NaI(1)+PEG-4000(0.2)	5.54	28.0
NaI(1)+PEG-600(0.5)	3.71	21.2
KI(1)+18-crown-6(0.2)	1.74	10.8
KI(1)+PEG-4000(0.2)	2.53	12.9
TBAHS(1)	2.26	13.5
Aliquat 336(1)	17.88	68.2
TBAC(1)	23.96	76.2
BTEAC(1)	27.27	79.3
Tributylamine	0.58	4.5
NaI(1)+Triethylamine(0.5)	6.78	34.7
NaI(1)+Tributylamine(0.5)	2.39	15.4

Fig. 1. Effects of quaternary ammonium cation on C_{GVE} .