

# 담지 메탈로센 촉매

오 재 승

## 1. 서 론

메탈로센은 기본적으로 사이클로펜타디에닐(cyclopentadienyl, Cp) 리간드가 배위 결합된 샌드위치 구조의 전이금속 또는 전이금속 할로겐 화합물로서 리간드 형태와 중심금속의 변화에 따라 다양한 분자 구조를 갖고 있다.<sup>1</sup> 일반적으로 메탈로센 화합물만으로는 중합 촉매로서 활성이 없으며, 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane, MAO)과 같은 조촉매의 작용에 의하여 양이온으로 활성화되고, 동시에 조촉매가 메탈로센 화합물에 배위하지 않는 음이온(non-coordinating anion)으로서 배위적으로 불포화된 양이온 활성종을 안정화하여 각종 올레핀 중합에 활성을 갖는 촉매계를 형성한다. 활성화된 메탈로센 촉매에 이중결합을 갖는 올레핀 화합물이 접근하면 중심금속과 올레핀의  $\pi$ 전자가 배위결합을 이루고, 이어서 불안정한 결합을 갖는 전이상태를 거쳐 올레핀이 금속에 배위된 알킬기와 결합함으로써 중합이 진행된다.

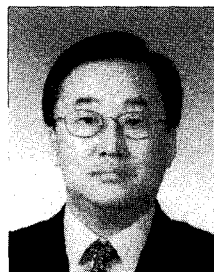
메탈로센 촉매는 따라서 그 자체로는 용매에 용해되는 착화합물로서 균일계 촉매의 하나라고 할 수 있다. 반면에 기존의 지글러-나타 촉매계는 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 담체 입자에 분산되어 있는 불균일계 촉매이다. 한편 상업화된 지글러-나타 촉매를 사용하는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌(PP) 생산 공정들은 많은 경우 불균일계 촉매의 특성에 맞게 설계되어 있으므로 메탈로센 촉매를 이들 공정에 적용하기 위하여는 적당한 담체를 사용하여 고체 표면에 고정하는 담지 촉매 형태로 변환할 필

요가 있다. 따라서 각종 담체, 담지 방법, 중합 특성 등에 관하여 많은 연구가 되고 있으며, 담지 촉매는 상업화 기술의 중요한 특허 항목이기도 하다.<sup>2</sup> 본고에서는 지금까지 개발된 각종 담지 기술을 간략히 소개하고 그 장단점을 비교하며, 메탈로센 촉매의 담지화에 따른 중합 특성을 논의하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 공정에 따른 촉매의 특성

1991년 Exxon은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 생산하는 고압 공정에 메탈로센 촉매를 적용하여 최초로 메탈로센 폴리에틸렌(mPE) 상업화에 성공하였다. 또한 Dow도 용액공정을 이용하여 1993년 폴리에틸렌 제품을 상업 생산하였다. 이어서 1995년에는 Exxon이, 1998년부터는 Mitsui가 각각 기상 공정에서 메탈로센 촉매를 적용하여 선형저밀도 폴리에틸렌(mLLDPE)을 생산하고 있다. 국내에서는



오재승

1978 서울대학교 화공과(학사)  
 1980 한국과학기술원 화공과(석사)  
 1984~ Iowa State University 화공과(공학박사)  
 1988 한국화학연구소 연구원  
 1984 Ames Laboratory (DOE), Postdoctoral Fellow  
 1989 (주)LG화학 기술연구원 폴리올레핀 연구소 책임연구원, 소장

### Supported Metallocene Catalysts

(주)LG화학 Polyolefin 연구소(Jae Seung Oh, Polyolefin Research Institute, LG Chemical Ltd., Chungheung-Dong 754, Yosu, Chonnam 555-200, Korea)

1998년부터 LG화학이 슬러리 공정에서 mPE를 상업 생산하고 있다.

이들 기술은 모두 기존 공정에 촉매만을 바꾸어 적용하는 소위 drop-in catalyst technology로서 공정의 특성에 따라 촉매 구조와 형태가 적절히 조절되어야 한다. 따라서 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 중합체가 중합반응기내에 녹아 있어 특별한 입자 형성이 필요 없는 고압 공정과 용액 공정의 경우에는 메탈로센 촉매가 용매에 대한 용해도가 충분하다면 균일계 형태로 직접 적용이 가능하다.<sup>3</sup> 이 경우 상대적으로 높은 중합온도에서 촉매의 안정성, 회수 라인에서 촉매의 활성을 제거하는 방법 등이 메탈로센 촉매를 적용할 때 해결되어야 할 공정상의 중요한 문제가 된다.

그러나 기상 공정과 슬러리 공정의 경우에는 중합된 입자의 형상 모폴로지를 균일하게 유지하여 중합 공정내의 각종 조작과 이송을 편리하게 하고 반응기 파울링(fouling) 현상을 막기 위하여 메탈로센 촉매를 적합한 고체 담체에 고정시켜 담지 촉매 형태로 사용하는 것이 일반적이다. 여기에서 파울링은 반응기 벽에 중합체가 들어 붙어 중합열을 제거하기 위한 열전달을 막고 중합체의 교반과 이송을 방해하는 심각한 문제이다.

## 2.2 담지 메탈로센 촉매의 요구 항목

담지 촉매가 균일계 촉매와 유사한 고효성과 공중

합 효율을 갖기 위해서는 담지 후에도 기본적인 메탈로센 촉매 구조가 유지되어야 하며, 반응기 파울링을 막기 위해서는 중합 과정에서 촉매가 담체에서 분리되지(leaching) 않아야 한다. 또한 담체의 형태에 따라 고분자가 형성되므로 중합체의 입도, 입도 분포, 겔보기 밀도 등은 담지 촉매의 입자 형상과 기계적 성질에 따라 좌우된다. 그리고 경제적인 담지 촉매 제조를 위하여 담체 가격이 저렴할 필요가 있다.

담지 촉매의 활성도와 중합체의 형상은 담체의 화학 조성 및 표면의 화학적 성질, 담체 입자의 형상(입도 및 입도 분포, 기공 크기 및 분포, 기공 부피와 표면적 등), 기계적 성질(분쇄성) 등에 영향을 받는다. 또한 촉매를 담체에 고정시키기 위한 결합의 성질(물리적 흡착, 이온 결합, 공유 결합 등)과 담지 후 활성점의 안정성과 분포 등도 중요한 인자이다. 때로는 담지 촉매를 예비 중합하여 입자 형상을 제어하기도 한다.

## 2.3 담체의 종류

담체로는 화학적으로 불활성인 각종 무기 및 유기 화합물이 사용될 수 있다. 무기 담체로는 실리카,<sup>4</sup> 알루미나, 염화마그네슘, 제올라이트<sup>5</sup> 등이 있는데, 여기에 MAO, 각종 알킬알루미늄 또는 실란 coupling agent를 사용하여 표면을 개질한 변성 담체가 사용되기도 한다. 기존 Phillips 촉매에 사용되고 있

표 1. 공정에 따른 메탈로센 촉매의 형태.<sup>3</sup>

Reactor Configuration	Reaction Conditions		Metallocene Catalyst System		
	Temperature (°C)	Residence Time	Homogeneous	Supported	Modified Z-N
<b>High-Pressure Process :</b>					
Autoclave Reactor, 750-2000 bar	150-300	15-45 sec	●	◎(?)	○
Tubular Reactor, 750-2000 bar	110-305	60-120 sec	●	○	○
<b>Solution-Phase Process :</b>					
Medium-Pressure, <140 bar	180-300	1-3 min	●	○	○
Low-Pressure Adiabatic, <40 bar	170-220	4-10 min	●	○	○
Low-Pressure Cooled, <35 bar	170-220	4-10 min	●	◎(?)	◎
<b>Slurry-Phase Process :</b>					
Liquid Pool, <50 bar	60-80	40-120 min	(?)	●	○
Loop Reactor Light Diluent, <50 bar	60-107	60-120 min	○	●	○
Loop Reactor Heavy Diluent, <30 bar	60-100	60-120 min		●	○
Stirred Tank Heavy Diluent, <15 bar	60- 90	120-180 min		●	◎(?)
<b>Gas-Phase Process :</b>					
Fluid-Bed Reactor, <25 bar	50-108	40-240 min		●	◎
Cascade Fluid-Bed, <25 bar	50-108	60-300 min		●	○
Vertical Stirred-Bed, <35 bar	50-100	40-180 min		●	○
Horizontal Stirred-Bed, <35 bar	50-85	40-120 min		●	○

● Commercial/Major Product; ○ Semicommercial / Minor Product; ◎ Potential Product.

는 실리카는 고분자 입자 형성이 양호하기 때문에 메탈로센 촉매의 담지에도 가장 많이 사용되는데, 열처리(calcination) 조건에 따라 표면에 존재하는 수산기의 양과 형태가 달라지며 이에 따라 실리카 표면 성질도 달라진다. 또한 유기 담체로는 주로 폴리스티렌(PS)과 폴리에틸렌(PE)이 사용되며 공중합이나 고분자 개질의 방법으로 담지를 위한 작용기를 도입한다.<sup>6</sup> 폴리실록산(polysiloxane)이나 시클로덱트린(cyclodextrine)<sup>7</sup> 등도 담체로서 연구되고 있으며, 특별한 담체를 사용하지 않고 올레핀을 기능기로 갖는 메탈로센 화합물을 자체 중합하여 일종의 고분자 담지 촉매로 사용하는 경우도 있다.<sup>8</sup> 최근에는 생성된 고분자의 배향 또는 결정 구조를 조절할 수 있는 특이한 기하구조의 담체가 보고되었다.<sup>9</sup> 즉 균일한 벌집 모양의 구조를 갖는 mesoporous 실리카에 담지된 메탈로센 촉매는 결정성 나노섬유(nanofiber) 형태의 선형 폴리에틸렌을 생성할 수 있는데, 여기에서 담체는 일종의 나노 압출기(nano-extruder)의 작용을 하고 있다.

#### 2.4 담지 방법

담지 방법은 크게 물리적 흡착을 이용하는 방법과 화학적 결합을 이용하는 방법으로 나누어 볼 수 있으며, 가장 많이 사용되는 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 담체로 사용하는 경우를 예로 들면 아래와 같이 분류할 수 있다.

##### 1. 물리적 흡착을 이용하는 방법

- $\text{SiO}_2/\text{MET} + \text{ACT}$  (1)
- $\text{SiO}_2/(\text{MET} + \text{ACT})$  (2)
- $\text{SiO}_2/\text{MET} + \text{SiO}_2/\text{ACT}$  (3)

##### 2. 화학적인 결합을 이용하는 방법

- $\text{SiO}_2/\text{ACT}/\text{MET}$  (4)
- $\text{SiO}_2\text{-OH}/\text{MET} + \text{ACT}$  (5)
- $\text{SiO}_2\text{-F}/\text{MET} + \text{ACT}$  (6)
- $\text{Si-O-Si}/\text{MET} + \text{ACT}$  (7)

여기에서 MET는 메탈로센 화합물이고, ACT는 MAO나 borate와 같은 활성제(activator) 또는 공촉매이고, F는 담지 반응을 위한 각종 작용기를 표시한다. “/”는 담지에 필요한 조작 순서이고, “+”는 서로 다른 상으로 접촉시키는 것을 의미하고, “( )”는 담지 반응에 앞서 촉매를 활성화시키는 것을 의미한다.

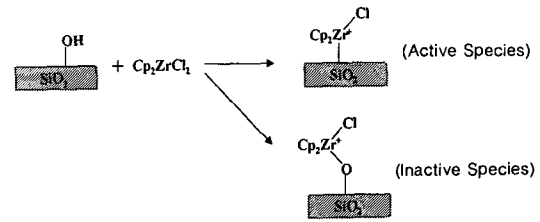


그림 1. 물리적 담지 방법으로 생성된 중합 활성종과 비활성종의 추정 형태.

물리적 흡착을 이용하는 담지 방법은 이미 일반적인 담지 촉매 제조에 많이 적용되어 온 방법이다. 실리카에 메탈로센 화합물이 용해된 용액을 접촉시킨 후 건조하여 담지 촉매를 제조하는 단순한 방법으로, 적용이 용이하고 경제적이기 때문에 메탈로센 촉매의 경우에도 가장 많이 사용되고 있다.<sup>10-12</sup> 그러나 실리카를 담체로 사용하는 경우에는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 활성화된 양이온 화합물이 실리카 표면의 hydroxy기와 결합하여 비활성종을 생성함으로써 촉매 활성이 낮고 촉매 소모량이 많다. 또한 슬러리 공정의 경우 활성화된 메탈로센 촉매가 용매에 용해되어 담체로부터 분리되고 균일하게 중합을 일으킴으로써, 형상이 불량한 입자가 형성되어 겔보기 밀도가 낮아지고, 심각한 반응기 파울링을 유발하기도 한다. 메탈로센 촉매를 활성화시킨 후 담체에 접촉시켜 담지하는 방법 2는 반응기의 파울링이 줄어 들고 활성 촉매의 장기간 보관이 가능한 효과가 있다고 알려져 있다.<sup>11</sup> 방법 3은 촉매와 조촉매를 별도로 담지하는 방법인데, 조촉매에 의한 사슬 전이반응을 억제하여 고분자량 고분자를 중합하고, 용이하게 촉매/조촉매 비를 조절할 수 있다고 주장하고 있으나 고체와 고체간의 접촉 반응임을 감안할 때 그 실용성이 의문시 된다.<sup>12</sup>

화학적 결합을 이용하는 방법은 물리적 방법의 단점을 극복하고 메탈로센 화합물을 담체 표면에 보다 단단히 고정시키기 위하여 개발되었다.<sup>13-18</sup> 방법 4는 실리카 표면에 MAO를 우선 담지하고 여기에 메탈로센을 이온 결합의 형태로 담지하는 방법으로서 양이온 활성종이 균일계와 유사하게 담체 표면에 존재하므로 높은 활성을 보인다.<sup>13</sup> 또한 중합 반응기에 추가로 MAO를 사용할 필요가 없는 단일상 촉매를 제조할 수 있으므로 기존 슬러리나 기상 공정에 적용하기가 용이하다. 그러나 촉매의 분리가 완전히 제거되지 않아 반응기 파울링이 발생하는 경우가 있고, 조촉매 MAO에 의한 사슬 전이로 인하여 고분

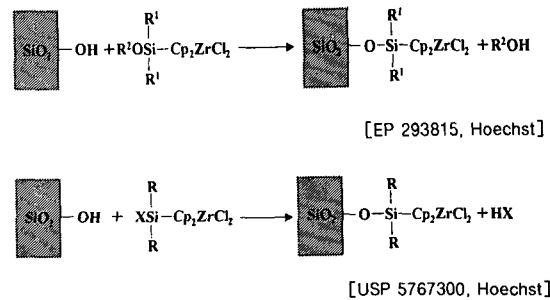
자랑 중합체 형성이 어렵고, 조촉매가 1회 중합 후 반응기 밖으로 방출되어 모두 소모되는 경제적인 문제점이 있다. 이 방법의 변형으로 수분이 흡착된 실리카 표면을 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum, TMA)과 반응시켜 즉석에서 MAO를 제조하고 이를 담지 반응에 이용하는 연구가 보고되었다.<sup>14</sup>

최근에는 메탈로센 화합물의 리간드에 작용기를 도입하고 이를 유기 또는 무기 담체의 작용기와 반응시켜서 공유 결합의 형태로 담지하는 방법들이 개발되고 있다.<sup>15-18</sup> 이러한 방법으로 제조된 메탈로센 촉매는 담체에 공유 결합으로 단단히 고정되어 분리가 최소화되고 슬러리 공정에 적용시 반응기 내부의 파울링이 거의 없다. 실리카를 담체로 사용하는 경우에는 방법 5와 같이 실리카가 원래 갖고 있는 표면의 수산기를 이용하는 방법이 가장 일반적이다. 즉 실리카 표면의 수산기(SiO<sub>2</sub>-OH)는 **그림 2**에서 볼 수 있는 바와 같이 메탈로센 화합물 리간드에 있는 기능기와 반응하여 공유 결합을 형성함으로써 메탈로센 촉매를 실리카 표면에 고정시킬 수 있다.<sup>15</sup> 그러나 이 방법은 담지 반응이 반드시 원하는 기능기 사이에만 일어나는 것이 아니고 염소와 같은 메탈로센 화합물의 다른 리간드와도 일어날 수 있기 때문에 비활성종을 형성하여 담지 효율이 낮고, 담지 반응의 부산물인 알코올과 할로겐화합물이 촉매 독으로 작용할 수 있어서 촉매가 비활성화되어 촉매 활성이 낮은 문제점이 있다.

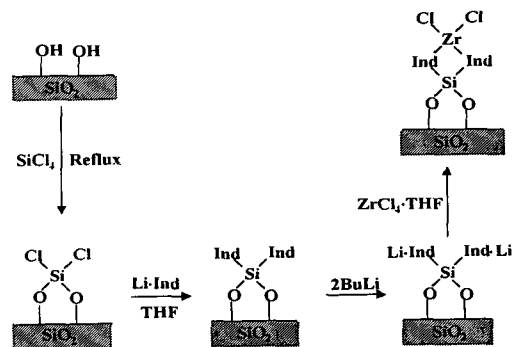
또한 **그림 3**과 같이 담체의 기능기를 이용하여 담체 표면에 리간드를 결합시키고 여기에 순차적으로 금속화 반응을 통하여 메탈로센 화합물을 생성하는 방법도 보고되었다.<sup>16</sup> 이 방법은 담지할 때 부반응과 부산물을 줄일 수 있을 것으로 예상되나, 담체 표면에서의 메탈로센 합성 수율이 극히 낮은 단점이 있는 것으로 알려졌다.

실리카 표면의 수산기를 이용하는 방법의 변형으로써 방법 6은 두개의 기능기를 갖고 있는 표면처리제를 사용하여 실란올을 하나의 기능기와 반응시키고 나머지 기능기와 메탈로센 화합물을 반응시켜 공유 결합으로 담지한다.<sup>17</sup>

최근에는 실리카 표면의 실록산기(Si-O-Si)도 반응성이 있음이 보고되어<sup>18,19</sup> 이를 이용하는 방법 7이 개발되었다.<sup>20</sup> 실리카는 800 °C 정도의 고온에서 열처리되어 표면의 수산기 양을 최소화하고 실록산기와 메탈로센 촉매의 리간드와 반응함으로써 담지되는데 **그림 4**에서 보는 바와 같이 담지 반응의 부산



**그림 2.** 실리카 표면의 hydroxy기와 메탈로센 화합물 리간드 기능기 사이의 반응을 이용한 담지 방법.



**그림 3.** 담체 표면에서 순차적인 메탈로센 촉매의 합성.

물이 생성되지 않는 장점이 있다.

### 2.5 담지 방법에 따른 중합 특성

일반적으로 담지 메탈로센 촉매는 균일계 촉매와 비교하여 중합 활성이 상당히 낮다. 이는 주변 환경의 전자적인 효과도 있고, 담지된 모든 촉매가 활성종이 되지 못하기 때문이기도 하다. 그러나 최대 활성을 보이는 MAO와 조촉매의 비(Al/Zr 비율)는 담지 촉매가 작다. 또한 담지된 활성점의 성격이 다소 다르기 때문에 분자량 분포가 넓어지고, 생성된 중합체의 분자량이 증가하는 효과도 있다.

결국 균일계와 마찬가지로 활성화된 담지 메탈로센 촉매도 배위적으로 불포화된 양이온으로서 중합에 참여하기 때문에 담지 메탈로센 촉매의 중합 특성은 이 양이온에 영향을 미칠 수 있는 주변 담체 환경에 따라 좌우된다. 따라서 담체에 메탈로센 화합물을 담지시키고 이를 활성화하는 순서에 따라 중합 특성이 달라진다. 그러나 분석 방법상의 한계로 담체 표면의 촉매 구조를 명확히 알 수 없고 단지 다양한 구조를 가정하여 중합 활성점의 특성을 추론할 수 밖에 없다.

활성 촉매가 담체 표면에 근접하면 담체 표면의

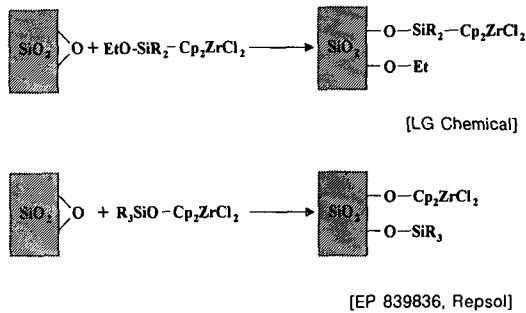


그림 4. Siloxane기를 이용한 담지 촉매 제조.

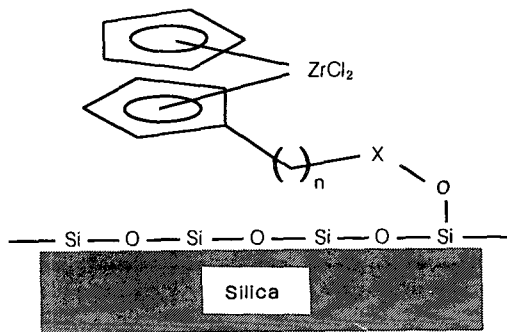


그림 5. 간격자를 도입한 담지 메탈로센 촉매.

전자적인 환경이 활성 촉매의 중합 특성에 크게 영향을 미치므로 그림 5와 같이 담체와 촉매 사이에 적합한 간격자(spacer)를 도입하여 적당한 거리를 띄어 놓는 것이 높은 촉매 활성도에 유리하다.<sup>21,22</sup>

이러한 중합 특성을 논의할 때 중요하게 고려되어야 할 사항은 담지 촉매의 안정성이다. 즉 담체로부터 촉매의 leaching이 다소라도 있는 경우는 중합이 균일계와 불균일계 두가지 경로로 진행되므로 이 중 분자량 분포도가 되거나, 균일계 중합 활성도가 불균일계 담지 촉매에 비교하여 극히 크기 때문에 담지 촉매의 중합 활성도에 관한 정확한 결과를 얻지 못할 확률이 크다. 다음으로 고려되어야 할 사항은 메탈로센 촉매의 경제성은 메탈로센 화합물보다는 수십 내지 수천배 사용되는 MAO 조촉매의 사용량에 따라 결정된다는 점이다. 담지 촉매의 경우에 일반적인 알킬알루미늄을 사용하여 MAO를 대체하거나 사용량을 크게 줄일 수 있다는 보고도 있으나, 조촉매로서의 작용만 아니라 중합 매질에 존재하는 산소와 수분같은 촉매독을 제거하는 제거제(scavenger)로서의 역할도 있으므로 그 효과는 사용하는 용매의 정제 정도에 따라 크게 좌우된다. 따

라서 담지 촉매의 활성도는 메탈로센 화합물에 해당하는 중심 금속의 몰당[g(PE)/mol(metal).hr]으로 표시하는 것만으로는 비교가 쉽지 않고, 담지 촉매의 그림당[g(PE)/g(cat).hr] 또는 MAO에 해당하는 알루미늄의 몰당[g(PE)/mol(Al).hr] 활성도로써 함께 비교하는 것이 담지 촉매의 특성을 파악하는데 편리하다.

### 3. 결 론

이상에서 살펴 본 바와 같이 최근 급속히 진행되고 있는 메탈로센 촉매의 상업화 과정에서 메탈로센 촉매에 적합한 새로운 공정의 개발보다는 기존 공정에 메탈로센 촉매를 변형하여 적용시키는 연구가 주로 이루어지고 있으며, 슬러리 공정과 기상 공정의 경우 담지 촉매가 중요한 연구 항목이 되고 있다. 담지 촉매를 공정에 적용하기 위해서는 각종 담체, 담지 방법, 중합 특성 등에 대한 전반적인 장단점을 이해해야 하며, 또한 상업화 과정에서 담지 촉매의 경제성도 함께 고려되어야 한다. 담지 촉매는 메탈로센 촉매를 공정에 적용하는데 필요한 제한 조건이 될 수도 있지만, 조촉매 사용량의 감소, 고분자량 중합, 2성분계 메탈로센 촉매의 제조 등 새로운 기술적인 가능성을 보여 주기도 한다.

### 참 고 문 헌

1. J. S. Oh, *Chemworld*, **38**, 17 (1998).
2. D.-h. Lee, *Chemworld*, **38**, 27 (1998); M. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
3. SRI International, "Metallocenes: Catalysts for the New Polyolefin Generation", Multiclient Project 3536 (1993).
4. S.-K. Ihm et al., in "Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins", K. Soga and M. Terano, Eds., Elsevier-Kodansha, Tokyo, 1994.
5. S. I. Woo, Y. S. Koo, and T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995).
6. S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer, and A. J. Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).
7. D.-h. Lee and K.-b. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994); D.-h. Lee and K.-b. Yoon, *Macromol. Symp.*, **97**, 185 (1995).
8. H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1703 (1999).
9. K. Kageyama, J. Tamazawa, and T. Aida, *Science*,

- 285**, 211 (1999).
10. Exxon, U. S. Patents 4701432(1986), 5183867(1993), and 5529965(1996).
  11. Exxon, U. S. Patents 5240894(1993), 5665665(1997), and 5721184(1998).
  12. Exxon, U. S. Patent 5466649(1995).
  13. Exxon, U. S. Patents 5635437(1997), 5183867(1993), 5001205(1991), and 4871750(1989); LG Chemical, WO 9821248(1997).
  14. D.-h. Lee, S.-y. Shin, and D.-h. Lee, *Macromol. Symp.*, **97**, 195 (1995).
  15. Hoechst, European Patent 293815(1989) and U. S. Patent 5767300(1998).
  16. K. Soga, H. J. Kim, and T. Shiono, *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347 (1994).
  17. A. Munoz-Escalona, et al., in "Metallocenes Europe 98", Düsseldorf, Germany, 1998.; Repsol, U. S. Patent 5824620(1998).
  18. L. H. Dubois and B. R. Zegarski, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1190 (1993); J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2112 (1995).
  19. B. Y. Lee and J. S. Oh, *Macromolecules*, Accepted.
  20. Repsol, European Patent 839836(1997); LG Chemical, Patent Pending.
  21. B. Y. Lee and J. S. Oh, *J. Organomet. Chem.*, **552**, 313 (1998).
  22. D. H. Lee et al., *J. Appl. Polymer Science*, **71**, 1071 (1999).