

Metallocene 화합물을 이용한 고분자중합 공정

송 경 호

1. 서 론

인간의 역사를 살펴보면, 인간은 새로운 것에 대한 호기심을 충족시키기 위해 끊임없이 노력해 왔다. 선사문명 이래의 모든 과학기술의 발전의 뒤에는 항상 혁명적이라 할 수 있는 획기적인 발견이나 발명이 있었다. 화학공업의 대표적인 분야의 하나인 Polyolefin 기술도 예외는 아니다. 1930년대 후반에 ICI에 의해 처음으로 고압반응기에서 제조된 폴리에틸렌의 발견 이후, 1950년대에 Ziegler와 Natta에 의한 촉매의 개발과 1970년대에 경제적으로 제조할 수 있는 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE: Linear Low Density Polyethylene)의 기상반응공정의 개발로 말미암아 기술의 발전은 과히 혁명적으로 이루어져 왔다. 이러한 기술들은 그림 1에 나타난 바와 같이 “S” 커브의 특성, 즉 초기개발, 성장, 성숙의 단계를 거쳐왔다.¹ 이러한 기술의 발전과정 중에서 많은 학자들은 분자구조를 임의로 변화시킴으로써 고분자의 성질을 조절할 수 있는 기술을 개발하

고자 하는 욕망을 가져왔다.

1980년 이후 Ziegler-Natta 촉매와 견줄만큼 고분자 제조기술에 혁명적인 영향을 미칠 새로운 촉매가 개발되었고, 이를 이용한 공정의 상업화가 활발하게 이루어지고 있다. 메탈로신 촉매 혹은 Single-site 촉매라고 일컬어지는 이 촉매화합물은 지금까지 기존의 촉매와 제조방법 등으로서는 상상할 수 없었던 전혀 새로운 물성을 갖고 합성이 불가능하였던 고분자를 제조할 수 있는 기초가 된다는 점에서 현재 세계 곳곳의 기업체들과 학계를 포함한 연구기관에서 큰 관심을 갖고 있다. 따라서, 본 고에서는 이러한 촉매의 특성을 간단히 살펴 보고, 이 촉매들을 이용하여 여러 종류의 고분자를 제조할 수 있는 기존의 공정들과 향후의 공정상업화에 대하여 검토해 보고자 한다.

2. 메탈로신 촉매의 특성

메탈로신 촉매는 균일한 활성점(active site)를 갖기 때문에 좁은 분자량분포를 갖고, 에틸렌과 프로필렌등을 원료로 한 고분자의 분자량과 분자량 분포를 자유자재로 조절할 수 있다. 반면에, 초기의 고압공정에서 제조한 폴리

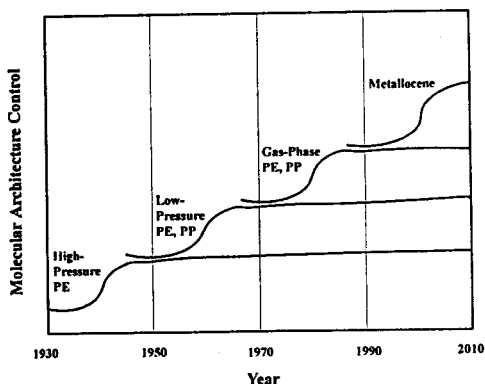
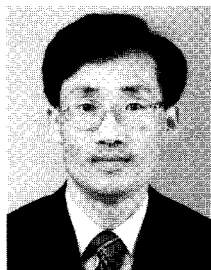


그림 1. “S” 커브: 폴리올레핀 제조발전과정.¹



송경호

1982.2 서울대학교 화학공학과(B.S.)
1982~ (주)럭키 중앙연구소
1983 공정개발실
1985.8 Ohio State Univ. (M.S.)
1989.3 Ohio State Univ. (Ph.D.)
1989~ 미국 Union Carbide Corp.,
1993 Polyolefin Division 선임연구
원, 책임연구원
1994~ 호남정유(주) 기술연구소 기술
현재 개발팀 차장

Polymerization Processes Using Metallocene Catalysts

호남정유(주) 기술연구소(Gyung-Ho Song, Technology Development Dept. Research & Development Center Honam Oil Refinery Co., Ltd. 20 Yoido-Dong, Youngdungpo-gu Seoul, 150-721, Korea)

에틸렌과 근래까지 개발되어온 Ziegler-Natta 촉매로 합성된 고분자는 공중합체(copolymer)의 조성과 분자량이 불균일하다. 그 이유는 고압 폴리에틸렌은 자유극성반응으로 인한 여러종류의 주쇄(main branch)와 측쇄(side branch)가 혼재하기 때문이고, Ziegler-Natta 폴리에틸렌은 다양한 활성점에서 반응이 일어나서 분자량과 공단량체의 공중합이 일정하지 않기 때문이다. 따라서, 기존의 Ziegler-Natta 촉매로 합성한 폴리올레핀 공중합체의 가장 큰 단점은 불균일한 조성(composition)으로 말미암아 최대한의 물성을 얻지 못하고, 폴리올레핀의 응용범위의 제한이었다. 그림 2에 나타난 바와 같이, Ziegler-Natta계의 공중합체는 고분자량부분이 매우 적은 공단량체를 함유하고, 저분자량부분은 너무 많이 공단량체를 함유하고 있어, 높은 extractable과 blockiness를 갖는 등 바람직하지 못한 특성을 갖고 있다. 예를 들면, 많은 양의 공단량체를 함유한 저밀도 폴리에틸렌이 film 등과 같은 식료품 포장에 이용될 때, 올리고머(oligomer)와 같은 저분자량부분이 추출되어 인체에 해롭게 된다. 그와 반대로, 메탈로신 촉매를 이용하면, 그림 2와 같이 분자량에 관계없이 공단량체의 함유량이 일정하고, 좁은 분자량분포의 특성을 갖고있는 지금까지 제조할 수 없던 신물질의 제조가 가능하게 된 것이다.

메탈로신촉매는, 위에서 언급한 바와 같이, 독특한 특성을 갖기 때문에 최근 이에 대한 연구가 무척 활발히 진행되고 있고, 세계 곳곳의 기업체에서 상업화가 이루어지고 있다. 하지만, 1980년 Kaminsky 교수가 메탈로신촉매와 활성화합물(activator)인 aluminoxane의 높은 활성도(activity)의 연구결과를 발표하기 전까지는, 수십년 동안 이 촉매를 이용한 상업화는 높은 비용과 낮은 활성도 때문에 엄두도 못내왔다. 메탈로신촉매의 활성을 높일 수 있는 활성화합물이 발견됨으로써, 이러한 문제가 해결된 것이다. 가장 보편적으로 쓰이고 있는 활성화합물은 Trimethyl Aluminum(TMAL)을 가수분해(hydrolysis)를 하여 합성한 Methyl Aluminoxanes(MAO)이다. MAO의 구조는 현재 확실히 규명된 것은 없지만, 그림 3에 나타난 바와 같이 Al-O-Al을 기본 구조를 갖고 있는 화합물이라고 문헌과 특허에 설명되어 있다.

MAO는 메탈로신 촉매의 조촉매(cocatalyst)로써 먼저 메탈로신촉매, 예를 들면, Metallocene dichloride 화합물의 염소(Chlorine) 원소를 알킬그룹으로 치환시키고, 둘째로 남은 염소원소를 제거하여 불포화된 양이온화합물(cationic complex)을 만들고, 마지막으로 그 화합물을 안정화시키는 것으로 알려져 있다.² 그림 4에는 메탈로신촉매의 활성물질(active species)인 양이온 금속전이화합물이 생성되는 과정이 설명되어 있다. 연구에 의해, 촉매활성물질이 양이온 화합물이라는 것이 알려진 이후, aluminoxane이 과량이 필요하고 고가이기 때문에, 이를 대체할 수 있는 음이온 조촉매화합물을 찾는 필요성이 제기되었다.

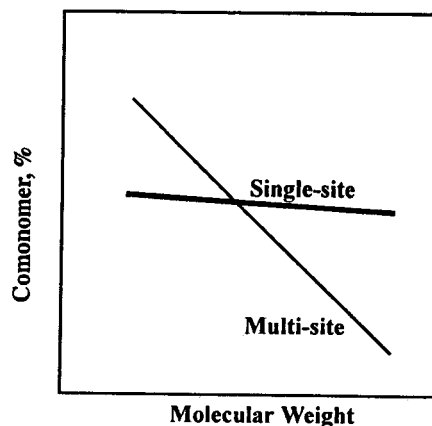
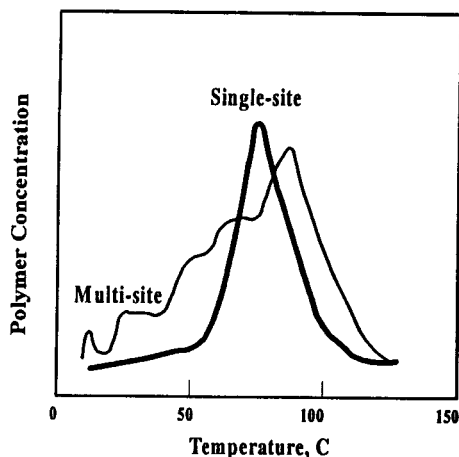


그림 2. 공중합체의 분자조성구조, Multi-site vs. Single-site Catalyst.

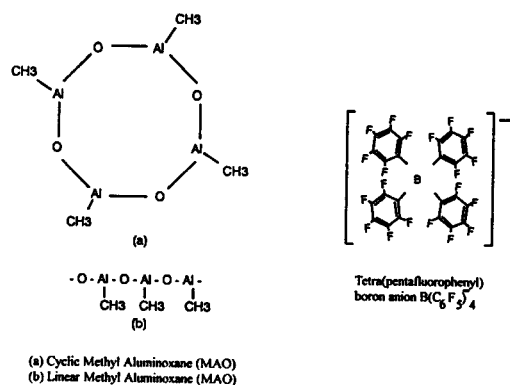


그림 3. 메탈로신촉매를 위한 조촉매.²

그의 결과로 Single-site 촉매를 위한 안정적인 음이온 화합물인 Perfluorotetraphenyl borate가 제안되었다.³(그림 3)

3. 메탈로신 촉매화합물을 이용한 제품개발 현황

기존의 촉매로 세조가 불가능했던 고분자는 이제 메탈로신 촉매화합물을 이용하여 제조가 가능하다. 예를 들면, LLDPE 중합체 안에 공단량체의 분포가 고분자구조에서 균일하기 때문에, 최종 고분자의 결정부분도 일정한 크기를 갖고, 그의 결정성도 낮은 온도에서 용융된다. 그러므로 이러한 고분자는 저온밀봉고분자(low-seal-initiation temperature polymer) 등에 응용될 수 있다. 주로 포장용 에틸렌공중합체로써 열접착성이 뛰어나서 낮은 온도에서도 밀봉이 가능하고, 투명성이 뛰어나다. 또한, 균일한 공단량체의 조성과, 좁은 분자량분포로 추출성(extractable)이 낮고 기존의 제품보다 충격강도(impact strength)가 좋다.

메탈로신촉매의 응용분야는 에틸렌의 공중합에만 국한되지 않는다. 그동안은 메탈로신촉매로 합성한 폴리프로필렌의 제품이 PE에 비하여 상대적으로 낮은 용융점(melting point)과 낮은 분자량 때문에 PP에의 응용이 적었지만, 새로 개발된 입체규칙성(stereospecific)인 좋은 Zirconocene 촉매들을 이용함으로써 이러한 문제들을 해결할 수 있다. 따라서, 높은 분자량과 다양한 입체규칙성을 지닌 isotactic PP (iPP)와 Syndiotactic PP (sPP)의 합성이 가능하다. 특히, Metallocene을 이용하여 합성한 sPP는 낮은 결정도(crystallinity)를 갖고 적당한 강성(stiffness)과 경도(hardness)를 갖고며 좋은 투명성(transparency)과 높은 충격성(impact resistance)을 갖는 특징이 있다.⁴

위에서 언급한 제품의 종류 외에도 수많은 종류의 고분자의 합성이 다양한 종류의 메탈로신 촉매와 공정조건의 변화에 의해 가능하다. 예를 들면 그동안 Ziegler-Natta 촉매로 중합이 불가능하였던 cyclic monomer 등 다양한 단량체(monomer)의 중합이 가능하다. 현재, 촉매개발과 공정의 상업화를 추진하고 있는 선두기업에서는 각기 고유의 촉매를 이용하고 있다. PE의 제조를 위한 가장 보편적인 촉매는 미국의 Exxon사와 Dow Chemical 사가 이용하고 있는 것으로 그림 5에 나타나 있다. Exxon은 "ExactTM" 제품을 판매하기 시작하였고, 일본의 Mitsui 사와 합작으로 메탈로신 촉매를 중합할 수 있는 기상공정을 연구개발하고 있다. Dow Chemical은 "Constrained Geometry Catalyst Technology(CGCT)"를 개발하여 메탈로신 촉매와 제품을 "Insite"로 명명하고 상업화를 추진 중이다.

폴리프로필렌의 경우, 공정과 제품의 상업화는 비교적 더딘 편이다. 1985년 isotactic PP를 위한 메탈로신 촉매가 개발된 이후, sPP의 개발을 위한 연구가 활발하다. 대표적인 기업으로는 Hoechst사와 Fina사로서, PP를 위한 메탈로신촉매에 대한 연구가 활발하다. 이 촉매의 성공비결은

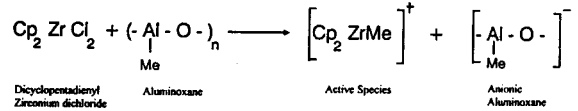


그림 4. 메탈로신촉매의 활성화 과정.

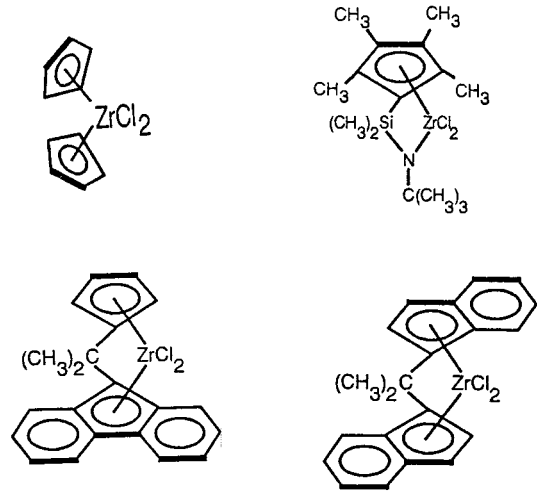


그림 5. 대표적인 메탈로신촉매.²

isospecific한 성질과 대칭성(symmetry)을 갖는 성질을 갖게 하는 것이다. 그림 5에는 가장 대표적인 촉매의 예가 나타나 있다.

마지막으로, 메탈로신촉매로 제조된 고분자의 특성은 좁은 분자량분포로 인한 성형성(processability)이 떨어진다는 데 있다. 현재 이용되고 있는 성형기계들이 현 제품의 특성에 맞추어져 있기 때문에 아무리 물성이 뛰어난 제품이라 할지라도 호환성이 없으면 가치가 떨어진다. 다음장에서 이 문제점을 극복하는 기술들을 살펴 보겠다.

4. 폴리올레핀 공정

1980년대 중반 이후, 세계 유수의 화학회사에서는 메탈로신 촉매의 연구개발과 그의 상업화에 대한 노력이 활발히 전개되어 왔다. 대표적인 회사로는 Exxon, Dow, Mitsui, Fina Oil, Hoechst, Amoco/Chisso, BASF, Mitsubishi, Mobil 등을 들 수 있는데, 메탈로신촉매를 위한 공정을 별도로 개발하기 보다는 기존의 상업공장을 개조하여 제품을 개발하려는 시도가 주종을 이루고 있다. 이 장에서는 메탈로신촉매를 성공적으로 상업화하기 위한 공정과 촉매의 중요한 조건들을 논의하여 보고, 현재 운전되고 있는 상업공정과 메탈로신촉매의 상업화를 추진하고 있는 각 업체들의

현황과 추이를 살펴보고자.

4.1 성공적인 메탈로신축매 공정을 위한 조건

양이온과 음이온으로 이루어진 메탈로신축매는 기본적으로 균일상(homogeneous phase)으로 이루어져 있기 때문에, 용액중합공정(solution process)나 고압중합공정(high-pressure process)에 쉽게 적용할 수 있다. 그러나, 보다 진보된 공정이라 할 수 있는, 슬러리 중합공정이나 기상중합공정에 이 균일계 촉매를 Ziegler-Natta 촉매와 같이 손쉽게 사용하기 위해서는 실리카나 magnesium chloride에 담지(support)시키는 것이 필요하다. 그 이유는 반응기에 생산되는 입자의 형상(morphology)의 조절이 무척 중요하기 때문이다. 현재까지 연구된 결과를 살펴보면 담지된 메탈로신축매는 균일계촉매의 중요한 특성을 거의 유지하고 있는 것으로 나타났다. 또한, 담지된 촉매로 형성된 고분자는 균일계촉매로 제조된 고분자와 약간의 차이는 있지만, 거의 동일한 물성을 갖는다. 현재까지의 공정개발은 Silica에 담지하는 기술을 개발하는 것이 일반적인 추세이며, magnesium chloride에 담지하는 기술의 개발은 아직 미미한 실정이다.

불균일한 상(heterogeneous phase)의 메탈로신축매를 개발하는 방법으로 두가지의 대표적인 기술이 개발되고 있다. 첫째, Silica gel에 흡수된 물과 TMAL을 반응시켜 Silica 입자의 안과 밖에 Aluminoxane을 형성시킨 다음 메탈로신을 첨가하여 Silica 담지촉매를 만든다.² 둘째로, Ziegler-Natta가 이미 담지된 촉매입자에 메탈로신 촉매를 첨가하여 혼합하는 방법이다. 이 방법은 메탈로신촉매가 접근하기 쉬운 Ziegler-Natta 촉매의 활성점(active sites)에서 메탈로신촉매가 활성화되어, 메탈로신촉매의 단점인 좁은 분자량분포를 넓힐 수 있으며, 담지할 수 있는 기술이다. 위의 두가지 기술을 이용하여 현재 균일한 촉매를 이용하여 공정화 시키는 것 못지 않게 무척 활발히 연구되고 있는 추세이다.

메탈로신 촉매중합을 위한 반응기를 설계할 때나 촉매를 제조할 때 또 주의하여야 할 사항은 운전의 안정성을 향상시키는 노력이 필요하다. 메탈로신촉매의 특성은 앞에서 언급한 바와 같이, 활성(activity)이 무척 높기 때문에, 주의하지 않으면 운전에 이상이 생기기 쉽다. 예를 들면, 초고활성을 띠는 촉매가 반응을 갑자기 일으키면, 촉매의 활성점 주위에 온도가 높아지고, 그로 인해 생성된 고분자의 용융온도가 너무 높게되어, 입자 속과 밖에서 액화되어 결국은 입자와 입자끼리 그리고 입자가 반응기 벽면에 둘러 붙는 현상이 나타난다. 이러한 현상이 일어나면 입자의 크기가 과대해지거나 반응기에 Scale이 생겨서 운전을 계속할 수 없게 되는 상황에 이르게 된다. 반면에, 혹 원료에 섞인 불순물(impurity)이 반응기에서 촉매의 반응을 저해시키면, 좋은 형상의 입자를 생성시킬 수 없게 되고 Sponge와 같은 형태가 되거나 속이 빈 입자가 되고, 또 Bulk Den-

sity나 낮아지게 되어 결국에는 반응기 운전을 중지해야만 한다. 따라서, 반응기 안에서의 입자크기 조절과 형상조절이 무척 중요하다.

또 다른 메탈로신축매 공정을 상업화하기 위해 해결해야 할 점은 앞에서 논의된 바와 같이 메탈로신 제품의 특성인 좁은 분자량분포의 조절이다. 이것을 극복할 수 있는 기술들을 열거하면 다음과 같다. 그러한 방법으로는, 첫째, 분자량분포를 원하는 만큼 넓히기 위해 서로 다른 메탈로신 화합물을 혼합할 수 있고, 둘째 Dow Chemicals사에서 추진하는 방법으로서 Octene-1과 같은 분자량이 많은 공단량체를 이용하여 적당히 long-chain branch를 고분자 주쇄에 접속시키거나, 마지막으로 공정상의 조건을 변화시킴으로 즉, 반응조건이나 단단의 반응기를 이용하여 분자량분포를 조절할 수 있다. 예를 들면, 첫번째 반응기에서 낮은 분자량의 제품을 생산하고, 이를 두번째 반응기로 이송하여 높은 분자량을 연속적으로 성장시킴으로 Bimodal 분자량 분포를 갖게하는 기술이다.

메탈로신공정 상업화에 또 하나의 걸림돌은 합성공정의 경제성이다. 1980년대초부터 지속적으로 제기되어온 점은 매우 높은 메탈로신촉매의 가격이 상업화를 저해할 것이라는 것이다. 현재까지 단위 고분자량에 대한 메탈로신 촉매의 가격은 기존의 Ziegler-Natta 촉매와 비교하여 무척 비쌌지만 아니라 조촉매인 MAO의 가격 또한 Z-N 촉매의 조촉매, 예를 들어 TEAL(Triethyl Aluminum)와 비교하여 무척 비쌌 뿐 아니라, 많은 양이 요구된다.

표 1에는 실험용으로 1Kg의 메탈로신촉매와 조촉매의 구입가가 1992년 기준으로 열거되어 있다.² 또한, 이러한 화합물들이 Semi-commercial 공장이나 상업공장에 쓰일 때 예상되는 가격을 추산하여 보았는데, 일년간 전체 소요량이 무척 많음으로 가격도 상대적으로 낮게 된다. 그림 6에서 최근의 기술의 진보와 촉매제조 기술의 향상, 또 중합공정기술의 발달로 1 pound의 고분자(PE 와 PP)를 생산할 때 드는 촉매 비용의 격감하는 추세를 살펴 볼 수 있

표 1. 메탈로신촉매와 조촉매의 가격(1992년 기준)²

촉매의 종류	실험실용 구입 가격(\$/kg)	상업생산용 구입 가격(\$/kg)
Cp ₂ TiCl ₂	900	250~350
Cp ₂ ZrCl ₂	1,250	330~350
(C ₅ (CH ₃) ₅) ₂ TiCl ₂	38,000	2,500~4,000
Ph ₂ Me(Ind) ₂ ZrCl ₂	N/A	3,300~5,000
"Constrained Geometry" Metallocenes	N/A	3,300~5,000
Perfluorinated tetraphenyl boron compounds	2,300,000	3,500~5,000
MEAL(100%)	N/A	10.0~12.0
TMAL(100%)	650	100~180
MAO(100%)	N/A	260~330

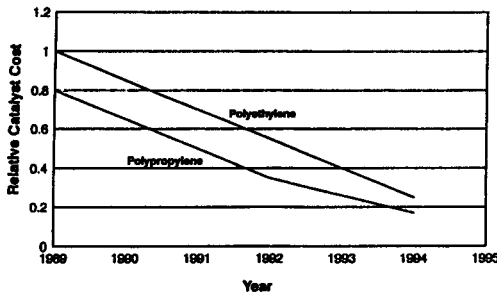


그림 6. 총 촉매비용.

다.¹ 그림에서의 다른 두 곡선은 상이한 공정에서 유발된 촉매비용 차이이다. 촉매가격에 관하여는 이러한 추세가 계속될 것으로 생각되며, 촉매의 가격이 상업화에 미치는 영향은 점점 미미하여 질 것이다. 그러나, 해결하여야 할 사항은 역시 고가의 MAO가 중합반응에 많은 양의 필요하다는 점이다. 한 가지의 방법은 촉매의 활성과 생산성을 극대화 시킴으로써 단위고분자량 제조원가를 줄이는 것이다. 단위시간당 촉매의 주입량을 최대한으로 높임으로 생산성을 높일 수 있으나, 이 방법에도 한계점은 있다. 그러한 한계로는, 발열반응시에 일어나는 고온의 중합반응 온도를 효과적으로 조절해야 하며, 공정설계의 제한요소들, 마지막으로 제품에 남아 있는 촉매잔사량이 너무 많지 않아야 하는 점이다. 이러한 여러가지의 문제점들이 존재하지만, 만일 공정운전시, Al 대 Metal(Ti, Zr, Hf)의 비율이 1500대 1이면 촉매의 고분자 수율(yield)이 적어도 1 gm의 메탈로신촉매당 1 million Kg의 고분자가 되면, 경제성이 있다고 알려져 있다.² 그러나, 앞에서 언급한 바와 같이, 고분자 중의 ash의 양이 300 ppm을 초과하면 곤란할 것이다. 위의 ash는 주로 aluminum이나 촉매의 철분성분의 산화화합물(oxides) 등을 함유하고 있다.² 비록, 메탈로신제품의 생산원가가 기존공정의 생산원가보다 조금 높다고 하여도, 뛰어난 물성과 새로운 응용분야 때문에, 고부가 가치를 유지할 수 있을 것이다. 따라서, 비록 과량의 MAO가 소요되지만, 공정의 개선과 촉매의 연구개발을 통해 촉매의 활성과 생산성을 향상시킴으로써, 결국은 메탈로신 제조공정이 기존의 Z-N 제조공정에 못지 않은 좋은 경제성을 갖게 될 것으로 생각된다.

마지막으로 메탈로신 공정 상업화에 중요한 인자는 다른 제품을 생산하기 위해 생산조건을 변화시킬 때, Off-grade를 줄여야 한다는 점이다. 메탈로신촉매가 Polyolefin 생산업체에서 관심을 갖는 이유는 매우 독특한 특성을 지니고 고부가가치를 갖는 제품을 제조할 수 있기 때문이다. 그러나, 그러한 긍정적인 면이 있는 대신에, 부정적인 면은 이러한 특수한 제품의 시장은 처음에 수요가 무척 적을 뿐 아니라, 많은 수의 다양한 고객을 상대해야 한다는 점이다. 따라서, 기존의 시장과 다르게 많은 종류의

grade를 생산해야 되며, 공장의 운전조건을 수시로 바꾸어야 한다. Polyolefin 공정에는 grade의 변화를 비교적 쉽게 할 수 있는 공정이 있는 반면에, grade의 변화시 Off-grade가 많이 생산되는 공정도 있다. Off-grade의 양은 반응기의 크기, 반응기내의 residence time 그리고 중합반응기 안에서의 물리적 특성과 화학적 특성에 따라 달라진다. 예를 들어, 고압 autoclave 반응기를 쓰는 공정에서는 20에서 30초 정도의 reactor residence time을 갖고 작은 반응기가 사용되나, 기상공정에서는 보통 약 3시간의 residence time을 지니고 매우 큰 반응기가 이용되고 있다. 만일 기상공정에서 고압공정에서와 같이 많은 수의 grade를 생산하려고 하면 grade 변화시에 너무 많은 Off-grade가 생산되어 경제적으로 공장을 운영하기 어렵게 된다. 따라서, 특수제품의 시장이 크게 형성되기 전까지는, 기존의 중합공정의 신축성(flexibility)을 증가시킬 수 있는 기술에 대한 연구개발이 동시에 수행되어야 할 것이다.

4.2 폴리올레핀공정과 메탈로신촉매화합물

앞에서 논의된 바와 같이 현재 메탈로신촉매화합물을 이용한 중합공정개발은 메탈로신촉매를 위한 별도의 공정을 새로이 개발하기 보다는 기존의 생산공정을 개선하여 사용하려는 방향으로 추진되고 있다. 다양한 고분자들이 여러 종류의 공정에서 제조될 수 있기 때문에 현재 사용되고 있는 주요 중합공정들은 살펴 보고, 각각의 공정을 이용한 상업화의 현황을 이 장에서 논의하여 보겠다.

현재, 폴리올레핀 제조공정은 표 2에 열거된 바와 같이 무척 많은 종류가 있고, 모든 Polyolefin 제품을 한 공정에서 전부 생산할 수 있는 것은 하나도 없다. 일반적으로, 기상공정이나 용액(solution) 공정이 α -olefin 공단량체를 이용하여 에틸렌과 프로필렌을 중합하여 LLDPE와 같은 공중합체를 제조하는데 선호되고 있다. Slurry 공정은 에틸렌과 프로필렌의 PP와 homopolymer나 적은 양의 공단량체를 이용한 중합체 제조에 많이 쓰이고, 고압공정은 자유극성중합을 통한 LDPE와 Polar copolymer인 EVA 제조에 사용되고 있다. 표 3과 4에서는 대표적인 공정의 운전조건들, 즉 반응온도, 압력, residence time 등과 생산되고 있는 제품의 특성이 설명되어 있다. 또한 표 5에는 기존의 상업공정에 메탈로신촉매를 적용할 때 예상되는 가능한 촉매의 상(Phase)을 살펴보았다.²

현재 메탈로신 촉매를 이용한 제품의 상업화가 진행중인 공정은 소수에 불과하다. 그중에서도 Slurry 공정이나 기상공정의 응용이 더딘 편인데, 앞에서 지적한 대로 촉매를 반응기에 주입시에 일어나는 문제를 해결해야 하는 난점이 있기 때문이다. 따라서, 앞장에서 설명한 메탈로신촉매의 담지기술이 성공의 관건이 될 것으로 예상된다.

4.2.1 고압공정(High-Pressure Process)

고압공정의 생산기술은 고온고압에서 산소나 자유라디칼을 중합개시제로 사용하여 매우 긴 주쇄(Main Chain

표 2. 폴리올레핀 상업공정기술²

공정종류	제품					제조회사
	HDPE	LLDPE	VLDPE	LDPE	PP	
고압공정(High-pressure Process)						
Autoclave Reactor						Enichem, ICI, Quantum Atochem, BASF, Sumitomo/DSM
Tubular Reactor						
용액공정(Solution Process)						
Medium Pressure						DuPont Canada, Eastman DSM
Low-pressure Adiabatic						
Low-pressure Cooled						Dow(Dowlex)
슬러리공정(Slurry Process)						
Liquid Pool						Mitsui, Rexene, Shell
Loop Reactor Light Diluent						Fina, Himont, Phillips
Loop Reactor Heavy Diluent						Solvay, USIFE
Stirred Tank Heavy Diluent						Hoechst, Mitsui, Nissan
기상공정(Gas-Phase Process)						
Fluid-bed Reactor						BP, UCC
Cascade Fluid-bed						Himont, UCC
Vertical Stirred-bed						BASF
Horizontal Stirred-bed						Amoco/Chisso



상품화된 제품



거의 상품화된 제품(Semicommercial Products)

표 3. 에틸렌 중합공정 요약표

공정	고압공정 (High Pressure)	슬러리공정 (Slurry Process)		용액공정 (Solution Process)	기상공정 (Gas-Phase Process)	
회사	Cdf Chemie USI	Phillips Solvay	Dow Hoechst Mitsubishi Montedison Nissan	Dow DuPont Stamcarbon/DSM	BP Union Carbide	AMOCO BASF
반응기	Autoclave, Tube	Loop Reactor	연속교반반응기 (CSTR)	연속교반반응기 (CSTR)	유동층반응기 (Fluidized Bed)	Stirred Bed
용매 (or solvent)	ethane	i-butane n-hexane	n-hexane	n-hexane cyclohexane	—	—
촉매	Ti/V catalyst	Supported Ti or Cr-catalyst	Supported Ti	Ti/V catalyst(both soluble & insoluble)	Supported Cr or Ti catalyst	Supported Cr or Ti catalyst
반응온도(℃)	95~300	80~100	80~90	130~250	85~100	70~110
압력(atm)	500~1500	30~35	8~35	30~200	20~30	20~35
체류시간(hr)	0.01~0.17	1.5~2.5	2.0~2.7	0.08~0.17	3.0~5.0	3.0~5.0
공단량체 (Comonomers)	butene, hexene, etc.	Propylene, i-butene, i-hexene, i-octene, 4-methyl 1-penene, up to 15% in the polymer				
분자량조절	(up to 25% in polymer) H ₂	Temp., H ₂	H ₂	H ₂	Temp., H ₂	Temp., H ₂
밀도(g/cc)	0.87~0.96	HDPE : 0.94~0.98		LLDPE : 0.91~0.94		
분자량범위(MI)	0.1~100	0.1~100		1~100	0.1~100	
분자량분포	大	小-大		小	大-小	
국내적용사		현대석유화학 대림산업	삼성종합화학 력 키 호남석유화학 대한유화		유 공	한양화학

Branch)와 측쇄(Side Branch)의 특성을 갖는 제품을 생산한다. 그러나 높은 생산단가 때문에 점차적으로 소멸되

어 가고 있는 공정이다. 이 공정에는 Autoclave와 Tubular 반응기를 이용하며 온도와 압력을 200~340℃와 1000~

표 4. 프로필렌의 중합공정 요약표²⁶

공 정	Bulk(Liquid Pool)		슬러리공정 Diluent Slurry	기상중합공정 (Gas-Phase Process)		
	Himont/Mitsui	Montedison Sumitomo		Sumitomo Union Carbide	BASF/ICI/USI	AMOCO
제조회사			AMOCO Montedison			
용 매 (or solvent)	—	—	n-hexane, n-heptane	—	—	—
촉 매	담지된 Ti계 촉매	비담지된 혹은 담지된 Ti계 촉매	비담지된 혹은 담지된 Ti계 촉매	담지된 Ti계 촉매	비담지된 혹은 담지된 Ti계 촉매	비담지된 혹은 담지된 Ti계 촉매
반응온도(℃)	60~80	60~75	60~80	60~80	70~90	70~90
압력(atm)	30~40	30~40	15~20	20	20	20
체류시간(hr)	1.0~2.0	2	3.0~4.0	3.0~5.0	4	4
분자량(MI)	0.1~800	0.1~800	0.1~100	0.1~750	0.1~100	0.1~100
분 자 량	小-大		小-大	小-大		

표 5. 공정에 따른 메탈로신촉매의 선택²

공 정	반응조건			메탈로신촉매(Metallocene Catalyst System)		
	압력(bars)	온도(℃)	Residence Time	Homogeneous	Supported	Modified Z-N
고압공정(High-pressure Process)						
Autoclave Reactor	750~2000	150~300	15~45 sec			
Tubular Reactor	1100~3000	110~305	60~20 sec			
용액공정(Solution Process)						
Medium Pressure	<140	180~300	1~3 min			
Low-pressure Adiabatic	<40	170~220	4~10 min			
Low-pressure Cooled	<35	170~220	4~10 min			
슬러리공정(Slurry Process)						
Liquid Pool	<50	60~80	40~120 min			
Loop Reactor Light Diluent	<50	60~107	60~120 min			
Loop Reactor Heavy Diluent	<30	60~100	60~120 min			
Stirred Tank Heavy Diluent	<15	60~90	120~180 min			
기상공정(Gas-Phase Process)						
Fluid-bed Reactor	<25	50~108	40~120 min			
Cascade Fluid-bed	<25	50~108	60~300 min			
Vertical Stirred-bed	<35	50~100	40~180 min			
Horizontal Stirred-bed	<35	50~85	40~120 min			

☐ 최선의 방법, 신속한 상업화 가능성

☐ 상업화 가능한 방법

3000 atm을 각각 유지하며, 밀도가 0.91에서 0.935 사이의 LDPE 제품을 생산한다.⁵

이 공정을 이용하여 메탈로신촉매공정을 개발하고 제품을 상업화하는 대표적인 기업은 미국의 Exxon 사이다. 그림 7과 같이 기존의 고압공정을 메탈로신촉매를 사용할 수 있도록 개조한 후 자체적으로 개발한 Single-Site 촉매를 이용하여 "Exact"라는 폴리에틸렌 제품을 생산하기 시작했다. 이 제조공정에서 제품의 밀도는 원료의 조성으로 조절하며, 분자량은 촉매의 종류와 반응온도를 변화시킴으로 조절한다.⁵ 이 공정에서 사용하고 있는 촉매는 주로 균일상 촉매(homogeneous)로서, 현재 Exxon 사에서는 불균일상(heterogeneous) 촉매도 이 공정에서 사용할 수 있다고 알려져 있다.

이 공정의 특성상, 다양한 종류의 grade를 생산할 수 있는 장점이 있어서, 주로 특수한 시장(Specialty market)에 제품을 생산하여 공급하기에 적절한 공정이다. 그러나 투자비와 운전비용이 무척 높기 때문에 장래에는 메탈로신공정에 사용되는 빈도가 그리 많지 않을 것으로 생각된다. 따라서, Exxon 사는 일본의 Mitsui 사와 공동으로 메탈로신 촉매를 이용한 기상중합공정을 개발하려는 노력이 한창이다.

Exxon은 메탈로신촉매를 이용하여 폴리에틸렌을 상업적으로 생산하는 최초의 회사이다. 1991년 6월부터 미국의 Baton Rouge 공장에 고압공정(autoclave)을 가동하여 특수한 linear ethylene-based 고분자를 연간 15,000 ton을 생산하고, 약 40종류의 제품이 생산되고 있다. 그 auto-

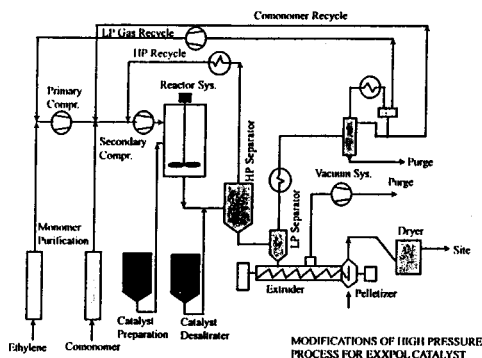


그림 7. Exxpol Process.⁵

clave 반응기를 이용한 고압공정은 Mitsubishi Petrochemical의 공정으로서, 균일계 촉매인 Exxpol 메탈로신촉매가 이용되고 있다. 그림 7의 Exxpol 고압공정의 특징은 고압과 고온에서 무척 빠른 중합속도를 갖고, 보통 기상공정에서의 중합반응 속도 보다 약 10배 정도 빠르다. 이 공정에서 수지의 밀도는 원료의 조성으로 조절하며 분자량은 반응온도로서 조절한다.⁵ 메탈로신촉매를 이용하기 때문에 Exxpol 공정의 장점은 고분자 제품의 물성조절을 쉽게 할 수 있어, 매우 좁은 공중합 단량체 및 조성분포를 가지고 있는 제품을 생산할 수 있다. 따라서, 필름과 같은 제품의 좋은 투명성과 낮은 hexane 추출량(extractable) 등의 특징을 갖고 있다. 또한 촉매를 다양하게 사용하여 분자량분포를 제어할 수가 있다.

Exact로 명명되어 현재 판매되고 있는 제품은 주로 포장용 필름, 전선과 전화선의 절연재로 이용되고 있고, 고충격성과 인장성, 투명성, 신축성 등과 같은 뛰어난 물성을 가지고 있다. 이 제품밀도의 범위는 0.865에서 0.935 g/cm³이고, melt index의 범위는 1에서 125 dg/min 이다. 현재, 의료용 제품, tubing과 같은 사출성형제품, 포장용 필름 등에 응용될 수 있는데, 주로 Exact 수지의 주된 시장은 식품포장용일 것이라고 여겨진다. 이 제품들은 PVC 대체용이나 PP homo, random 그리고 impact 공중합체의 변형 및 보완등에 쓰일 수 있을 뿐 아니라, 가까운 장래에는 자동차 소재부품으로 fender, bumper와 lube oil 첨가제, 특수한 wax 등에 사용될 것으로 예상된다.

4.2.2 용액 공정(Solution Process)

용액공정을 개발하여 이용하고 있는 회사로서는 DuPont Canada, Dow Chemicals, Mitsui Toatsu Chemical 등이 있다. 각 공정마다 조금씩의 차이가 있으나, 공통적으로 다른 공정들, 즉, 고압공정, 슬러리공정과 기상 중합공정 등과는 다른 반응조건에서 운전된다. (표 4) 용액공정의 특징은 용매를 사용하기 때문에 사용이 불편하고 복잡하다. 그리고, 용액점도를 높이는 데 어려움이 있어서, 높은 분자량을 갖는 제품을 생산하기가 어렵다. 그러나, 반응기의

단위용적당 제품수율이 높고, 다양한 공단량체를 사용할 수 있어서 여러종류의 품질을 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한 용액상태에서 반응을 하므로, 균일한 제품을 생산할 수 있고, 저밀도화가 가능하다.⁵

제품의 물성을 조절하기가 비교적 쉽고, 분자량은 중합온도와 수소의 양으로 조절하며 공단량체의 양을 조절하여 원하는 제품의 밀도를 얻는다. 표 4에 나타난 바와 같이 생산된 제품은 주로 분자량 분포가 좁고, 촉매의 조성과 반응조건을 변화시켜 분자량분포를 조절한다. 또한, residence time이 비교적 짧기 때문에(0.08~0.17 hr), grade의 변경이 Slurry 공정이나 기상공정에 비해 용이하다.

메탈로신촉매의 공정상업화에 가장 적합한 공정의 하나가 바로 용액제조공정이다. 그 이유는 균일계(homogeneous phase)인 메탈로신촉매가 기존의 공정에 큰 어려움 없이 바로 사용될 수 있기 때문이다. 또한, 불균일상(heterogeneous Phase)인 Ziegler-Natta 촉매를 메탈로신촉매로 개량하여 이 공정에서 사용할 수도 있다. 이 공정을 이용하여 메탈로신촉매 공정을 가장 성공적으로 개발한 회사는 Dow Chemicals사이다. Dow Chemicals사는 메탈로신촉매를 이용하여 제조한 고분자에 대해 미국의 특허청으로부터 물질특허(composition-of-matter patent)를 획득함으로써 앞으로 발생할지 모를 특허분쟁시 유리한 고지를 선점하였다. (U. S. 5,272,236, "Elastic Substantially Linear Olefin Polymers"). 하지만 전세계적으로 물질특허를 획득하기는 쉽지 않을 것으로 예상된다.²

기존의 폴리에틸렌제조용 용액공정을 개선하여 "Insite"라 칭하는 수지를 Freeport, Texas에서 생산하고 있다. 시제품으로 생산되고 있는 제품들은 주로 ethylene-octene 공중합체(copolymer)로서 밀도는 0.854에서 0.954 g/cm³ 사이이고 포장용, 자동차용, 의료용, 전선과 전화선 시장 등에 사용될 것으로 예상된다. 그 중에서, 공단량체를 20% 이하로 사용하여 제조한 제품은 Polyolefin Plastomer (POPs)으로서 상품명은 "Affinity"로 명하였고, 주로 포장용, 일상생활용품, 산업용제품, 그리고 의료용품에 사용될 것이다. 또, 20% 이상의 공중합체를 사용한 경우에는 Polyolefin elastomer(POEs)를 제조할 수 있는데, 주로 전선과 전화선, 자동차 소재품에 쓰이고 "Engage"라는 상품명으로 알려져 있다. 이 제품의 특성은 앞장에서 언급한 바와 같이, 좁은 분자량분포와 균일한 조성분포(compositional distribution, CD)을 갖을 뿐 아니라 고압공정에서만 얻을 수 있는 LDPE 만의 특성이인 용융유변학적(melt rheological) 장점을 지니고 있다.

Dow Chemicals사는 용액공정 외에도 고압공정, 기상공정, 그리고 Slurry 공정에서도 메탈로신촉매를 이용하여 고분자를 제조할 수 있다고 주장하고, 전통적으로 생산할 수 있는 고분자 뿐 아니라, 새로운 단량체를 이용하여 그

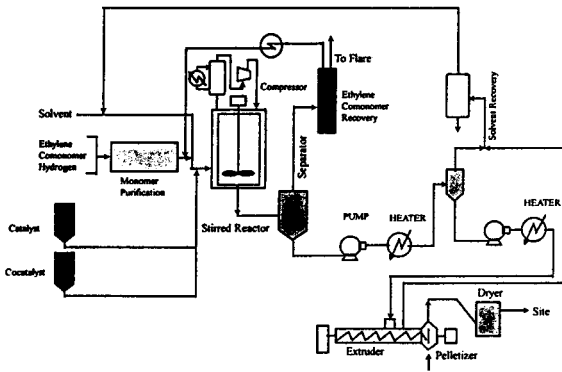


그림 8. 용액공정.

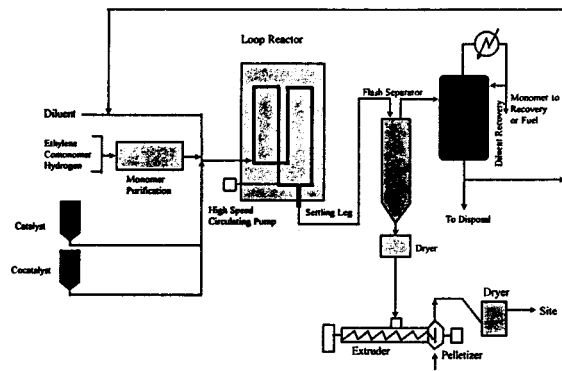


그림 9. 슬러리공정.

동안 제조 불가능하던 고분자도 Insite 기술로 제조할 수 있다고 알려져 있다. 그의 좋은 예는 Syndiotactic polystyrene(sPs)로써 용융점이 약 270°C, 밀도는 약 1.01 g/cm³을 갖고 매우 훌륭한 화학적, 수분저항성과 높은 충격강도 등을 갖어 기존의 Engineering thermoplastic의 대체품으로 가능할 것으로 여겨진다. 현재 Idemitsu사와 공동으로 Pilot Plant를 운전하며 시제품을 생산하고 있다.² 그 밖에도, EP 고무, ionomers, EVA 그리고 PVC 등을 메탈로신촉매를 이용하여 제조할 수 있는 기술을 개발하고 있다.

4.2.3 Slurry 공정

전세계적으로 슬러리공정을 개발하여 제품을 생산하는 회사의 수는 표 2와 3에 나타난 바와 같이 무척 많다. 이 공정을 다시 세분하여 보면, liquid pool, loop 반응기, 연속교반 반응기(CSTR) 등으로 나눌 수 있다. 그림 9에는 loop 반응기를 이용한 슬러리공정이 나타나 있다. 슬러리공정은 반응온도조절의 용이함, 적은 양의 용매회수 필요성 등 여러 가지의 장점이 있다. 따라서 기상공정과 경쟁할 수 있는 진보된 기술이지만, 투자비가 비싸고, 상대적으로 제조비가 높은 단점이 있다.⁵

Slurry 공정 중 대표적인 것은 역시 Phillips사의 Loop

공정으로서 중밀도에서 고밀도의 폴리에틸렌을 주로 생산한다. 주로 HDPE 중합을 위해 산화크롬 촉매를 이용하고, 촉매는 고활성이기 때문에 촉매제거공정은 필요치 않다. 분자량분포가 비교적 크고($M_w/M_n = 10 \sim 20$), 주로 Blow Molding용 제품으로 이용된다. 이 촉매는 수소의 영향을 받지 않기 때문에 분자량조절을 반응온도, 촉매의 형태 및 촉매의 활성화 공정으로 조절한다. Loop 반응기 안에서는 Isobutane을 용매로 하여 에틸렌과 헥센-1의 중합이 일어나며, 중합시 일어나는 반응열은 Loop를 순환하는 동안 관벽으로부터 제거된다.

슬러리공정을 성공적으로 운전하기 위해서는 고분자 입자형상을 적절히 조절하는 것이 무척 중요하다. 왜냐하면 좋은 입자형상을 가져야만 반응기와 고분자 회수부에서 운전이 안정화되기 때문이다. 따라서, 이 공정에 메탈로신 촉매를 효과적으로 이용하기 위해서는 Ziegler-Natta 촉매를 담지시킨 담지체와 유사한 형상을 갖는 불균일 메탈로신 촉매를 개발해야 한다. 현재 개발되고 있는 기술 중 가장 보편적인 방법은 실리카에 담지하는 것이다. 이러한 장애요소가 있지만, 메탈로신 촉매를 슬러리공정을 이용한 PE와 PP 공정상업화는 그리 어렵지 않을 것이다.

현재 추진되는 상업화를 살펴보면, 주로 폴리프로필렌(PP) 생산에 중점이 두어져 있다. 특히 isotactic PP(iPP)의 경우 메탈로신 촉매를 이용하면 제품의 강도가 기존의 PP보다 30에서 40% 정도 높은 것을 얻을 수 있고, 저온 충격강도도 3배에서 4배 높은 제품을 얻는다.² 또한, 그동안 거의 제조가 불가능하였던 좋은 물성의 Syndiotactic PP(sPP)도 얻을 수 있는데, 특히 투명성, 상온충격강도, 열융합성이 뛰어나다. 슬러리공정을 이용한 PE의 상업공정은 주로 HDPE를 생산하는데 이용되고 있다. 그러나 이 분야에 대한 메탈로신 촉매의 응용을 제한적일 것으로 예상된다.²

슬러리공정을 이용하여 메탈로신 촉매를 상업화 하고 있는 대표적인 회사는 Mitsui Toatsu이다. 이 회사는 촉매의 개발 뿐만 아니라, 공정개발 그리고 제품개발, 특히 sPP를 활발히 추진하고 있다. 또한, 1988년부터 Fina Oil과 협조하여 촉매와 제품개발도 수행하고 있다. Fina Oil 역시 sPP를 메탈로신 촉매로 제조하려는 노력을 한 결과로, 가까운 시일내에 작은 규모의 bulk loop 반응기를 이용한 Slurry 공정을 PP 제품을 생산하기 위해 개조할 것으로 예상된다. 또한, 독일 Hoechst 사는 그동안 sPP를 생산하려는 목표에서 iPP로의 방향을 선회하여 무척 활발한 연구개발을 진행하고 있다. Hoechst에 부여된 특허 중에서 특이한 사항은 매우 활성이 높은 촉매를 개발하였다는 것으로, 70°C에서 프로펠렌을 bulk 중합시킬 때 메탈로신 촉매의 활성을 1.5 million(Kg of PP/kg of metallocene/hr)까지 얻었다고 발표되었다.

4.2.4 기상중합공정(Gas-Phase Process)

표 6. 공정별 폴리올레핀 세계적 생산량(1995년도 예상)²⁾

공정	분포 (%)			총생산량 (million tons)
	PE생산량 기준	PP생산량 기준	PE+PP	
High-pressure Autoclave	17.5	0	11.9	8.8
High-pressure Tubular	18.5	0	12.5	9.2
Solution-phase Processes	8.7	negl.	5.9	4.4
Slurry-phase Processes				
Liquid pool reactor	0	19	6.2	4.6
Loop Reactor	13.5	33.9	20.1	14.9
Stirred tank reactor	15.1	23.8	17.8	13.2
Gas-phase Processes	26.7	23.3	25.6	18.9
Total Capacity, Millions tons	50.5	23.5	100	74

표 3과 4에서 나타난 바와 같이, 기상공정은 LLDPE와 HDPE 제조에 가장 넓게 이용되고 있는 공정이며, 가장 최근에 개발된 공정이다. 표 6에는 전세계적으로 이용되고 있는 폴리올레핀 공정을 분류하여 총생산량을 기준으로 비교하였다. PE의 생산량을 기준으로 할 때 기상공정은 약 25% 이상을 차지하여 이 공정이 PE생산업체에서 가장 보편적으로 쓰이고 있고, PP의 생산을 위해서는 슬러리공정 다음으로 homo나 random 생산에 이용되고 있으며, PP의 Impact copolymer를 생산하는 공정에서는 거의 모든 공정에서 기상반응기를 두번째 반응기로 사용되고 있다.

기상중합공정은 1962년 BASF에 의해 처음으로 개발되었으며, fluid bed(유동층), vertical stirred bed, horizontal stirred bed 등으로 대별된다. 기상공정을 개발하고 사용하고 있는 회사들 중, 미국의 Union Carbide(UCC)가 가장 대표적인 회사로서 전세계에 약 15여개국의 40여 회사에 기술을 판매하였고, UNIPOL 공정이라는 명칭으로 사용되고 있다. Union Carbide 사는 1968년 HDPE의 제조를 위해 유동층 반응기를 개발한 이래, 1970년대에 LLDPE를, 1980년대 초에 PP를 위한 공정을 개발하여, 지난 25년간 꾸준히 다양하고 새로운 공정기술을 개발하고 있다. 그 밖의 기상공정을 개발한 대표적인 회사들은 British Petroleum(BP), BASF, Sumitomo, 그리고 Amoco 등이다.

이 기상공정들은 공정이 간단하여 투자비가 저렴하고, 기존의 액상공정에 비해 운전시 약 75% 이하의 에너지를 사용하며, 다양한 단량체를 사용하며, 여러 종류의 제품을 생산할 수 있는 장점이 있다. 단점으로는 중합 중 일어나는 열을 제거하는 어려움이 상대적으로 크다는 것과 grade 변화시 Off-grade의 생산량이 많다는 점이 지적되어 왔다. 그러나, 이러한 단점도 최근의 연구개발로 극복되어 가고 있는 실정이다.

기상중합공정은 그림 10에 나타난 바와 같이 반응기에 에틸렌, comonomer, 수소 및 촉매등을 연속적으로 주입함으로 기체와 고체가 정해진 온도와 압력에서 유동층 상

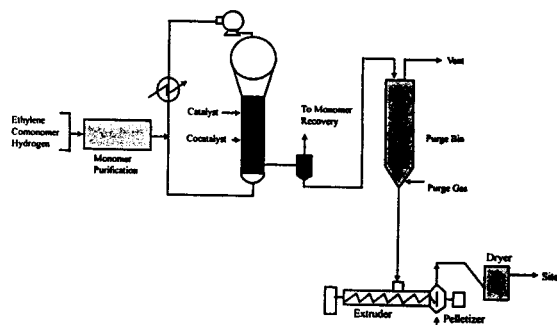


그림 10. 기상중합유동층공정.

에서 중합이 일어나며, 제품입자는 연속적으로 배출되는 매우 간단한 공정이다. 공정이 간단하고, 용매회수 공정이 없기 때문에, 앞에서 설명된 대로, 투자비용과 운전비용이 낮다. 그동안 주로 Ziegler-Natta 촉매와 Phillips 촉매계인 Cr 촉매를 Silica에 담지하여 LLDPE, HDPE 그리고 PP를 제조하여 왔는데, 최근에 UCC는 Ethylene과 Propylene 그리고 Diene 등의 comonomer를 사용하여, EPM과 EPDM 등의 신물질들을 제조하는데 성공하였다.

메탈로신촉매를 기상중합공정에 이용하려는 노력도 무척 활발한 편이다. 왜냐하면, 이 공정을 사용하고 있는 회사의 수가 전세계적으로 가장 많고, 메탈로신촉매기술을 판매하기 위해서는 이 공정에서의 성공적인 운전이 필수불가결하기 때문이다. 기상공정이 특별히 관심을 끄는 이유의 하나는 매우 균일한 공중합체를 다른 어떤 공정보다도 손쉽게 제조할 수 있기 때문이다. Slurry 공정에서는 공중합체가 용매에 의해 용해되지만, 기상공정에서는 용매가 존재하지 않아 균일한 공중합체를 생산하기가 용이하다. 기상공정을 성공적으로 운전하기 위해서는 여러가지 해결해야 할 사항이 있다. 그중에, 촉매의 주입과 촉매의 분산기술을 개발해야 하는 것으로, 현재 가장 보편적으로 추진되는 기술은 실리카담지기술이다. 또한, 기상반응의 독특한 현상인 입자의 용융부착을 방지하여야 한다. 만일, 중합중 일어나는 열을 효과적으로 제거하지 못하면, 반응중인 고분자입자와 촉매입자의 표면온도가 용융온도(melting point)보다 커지게 되어, 입자끼리 서로 붙고, 반응기 벽면에 입자들이 묻쳐지는 현상이 일어나 안정된 운전을 저해한다.⁶ 메탈로신촉매의 특성상 불순물의 영향을 많이 받는다. 기상공정에서는 전처리 공정이 있으나, 메탈로신촉매의 활성을 유지하기 위해서는 더욱 많은 주의를 기울여야 한다.

지금까지 기상공정에 메탈로신촉매를 이용하여 제품을 생산하는 회사 중 대표적인 회사는 일본의 Mitsui Petrochemical사이다. 1980년 초 이후, Mitsui에서는 메탈로신촉매 개발이 무척 활발히 진행되어왔다. 주로 에틸렌을 원료로 한 고분자제조에 중점을 두어 왔으며, Exxon사와 합

표 7. 메탈로신축매 상업화의 전망

메탈로신축매의 종류		공정의 종류			
		고압공정	용액공정	슬러리공정	기상공정
Ethylene-based Polymers	균일계 (homogeneous)	Exxon	Dow, Exxon, Mistui	Idemitsu(?)	
	비균일계 (heterogeneous)	Exxon(?)	Dow(?), Exxon(?) Mitsui(?)	Asahi, Exxon, Fina(?), Hoechst, Idemitsu(?), Tosoh Mitsubishi Yuka Showa Denko	Exxon, Mitsui Mitsubishi Yuka
	Z-N/Metallocene 혼합촉매		Dow(?)	Showa Denko(?) Tosoh(?)	Mobil, Quantum(?) UCC(?)
Propylene-based Polymers	균일계 (homogeneous)	Exxon(?) Mitsubishi Yuka(?)	Exxon(?)	Hoechst	
	비균일계 (heterogeneous)	Exxon(?)	Exxon(?)	Asahi(?), Chisso Exxon, Fina(?) Mitsui Toatsu	Chisso(?) Mitsubishi Yuka
	Z-N/Metallocene 혼합촉매			Showa Denko, Mitsubishi Yuka Mitsui, Tosoh	Mitsubishi Yuka

작으로 기상공정기술을 개발하여 왔다. 1990년에는 “superpolyethylene”이라 칭하는 PE을 생산하기 위한 기상공정 생산시설을 건설할 것을 발표한 바 있다. 하지만, 현재 일본 국내의 PE의 공급과잉으로, 건설이 지연되고 있다. Mitsui는 또한 iPP와 polyolefin elastomer의 제조기술을 개발하고 있다. 따라서, Mitsui는 가까운 장래에 자체의 기술인 bulk slurry 공정과 기상공정을 이용하여 현재 존재하는 polyolefin 제품의 전 품목과 cyclo-olefin copolymer과 같은 신물질들을 제조생산할 수 있을 것으로 예상된다.²

Mitsui 외에도 다른 많은 회사에서 기상공정기술은 개발하고 있다. 일본의 Chisso Petrochemical은 iPP를 Pilot Plant에서 제조하여 현재 시제품을 시장에 내어 놓고 있다. 이 제품은 매우 높은 MW(약 500,000~600,000)을 갖고 용융점이 약 160°C이며, 무엇보다도 매우 높은 입체규칙성(isotacticity)를 갖고 있다고 알려져 있다. 또한 Chisso는 sPP을 개발하여 왔다.

영국의 BP Chemicals사는 최근에 담지된 메탈로신축매를 자체적으로 개발해 유동층 반응기공정에 이용하는 기술을 개발하였다고 발표하였다.⁷ 이 공정을 이용하여 생산된 제품을 분석하여 본 결과 매우 균일한 공단량체의 결합으로 인한 매우 낮은 용해온도(fusion temperature)와 hexane extractable을 갖는 제품임을 확인하였다. 또한, Ziegler-Natta 촉매를 이용한 공정에 뒤지지 않는 안정된 운전이 가능하다고 발표하였다. 예를 들면, 중합시 온도조절과 단량체와 공단량체의 촉매에 대한 반응과 입자크기와 분포 등이 훌륭하다고 하였다. 이러한 실험결과들을 Ziegler-Natta 촉매와 메탈로신축매를 혼합하여 사용함으로써 얻을 수 있었다. 그 제품은 뛰어난 성형성과 필름의 bubble stability

가 좋고 blow molding시에 두께 조절이 용이한 특성을 갖는다고 발표하였다.

기상공정에 메탈로신축매의 응용에 성공했다고 발표한 또 다른 회사는 미국의 Mobil Chemical사이다.⁸ Mobil은 hexene 공단량체를 이용하여 메탈로신축매와 Ziegler-Natta로 기상공정에서 LLDPE 수지를 제조하였다. 이 방법으로 제조된 수지는 적은 양의 필름제품으로 성형했을 때 Dow의 Dowlex octene-LLDPE의 물성과 같은 수준을 갖는다고 발표하였다. 이와같이, 세계의 여러 회사에서 기상공정에서 메탈로신축매를 사용하기 위해 공정개발을 하고 있지만, 기상공정의 원조라고 하는 UCC도 활발한 공정기술 개발을 하고 있다. 1993년 3월에, UCC는 연간 생산량 295,000 ton의 PE을 생산할 수 있는 “UNIPOL-II” 공장을 건설한다고 발표하였다. UCC는 현재 새로운 Ziegler-Natta 촉매와 메탈로신축매를 이 공장에서 사용하여, 뛰어난 물성을 갖는 HDPE과 고압공정에서 제조된 LDPE을 대체할 수 있는 LLDPE을 생산한다고 한다. 만약 이 것이 실현된다면 1980년대 이후, LLDPE 시장에 가장 큰 변화를 가져야 할 것이다.

4.2.5 메탈로신 공정상업화의 향후 예측

앞으로 메탈로신축매의 개발과 그의 공정기술개발은 다음과 같이 진행될 것으로 예상된다. 첫째로 지금까지의 메탈로신축매 관련 특허의 수로 보아, 한편으로는 선두 기업 간의 치열한 특허분쟁이 예상되고 다른 한편으로 공동의 기술개발이 활발할 것으로 예상된다. 1984년을 기점으로 특허의 수는 해가 갈수록 증가하여, 1990년부터 1992년을 살펴보면 한해에 약 120편에서 180편까지 달하였고, 앞으로도 이러한 추세가 계속되리라 생각된다.² 이러한 이유로 말미암아, 많은 회사들이 전략적인 기술제휴와 기술의 공동

연구개발과 상업화를 위한 합작등이 성행하리라 예상된다. 또한, 메탈로신축매와 공정의 기술을 갖지 못한 후발 주자는 기술의 도입 혹은 자체기술의 축적으로 멀지않은 장래에 선발 주자의 대열에 뛰어들지 않으면 안될 것이다.

둘째로, 지금까지 개발되어온 메탈로신축매 외에도 더 많은 종류의 촉매가 개발되어질 것이며, 특히 조촉매에 대한 연구가 활발히 전개될 것이다. 또한, 앞장에서 논의된 바와 같이 메탈로신축매를 각 공정의 특성에 맞게 최적화하려는 노력 또한 게을리 되지 않을 것이다.

세째로, 메탈로신축매 만을 위한 새로운 공정을 개발하기 보다는 기존의 상업공정을 개선하여 제품을 생산할 것이다. 그리하여, 그동안 제조되어온 기존의 제품의 질을 향상시키고, 전혀 새로운 물성을 지닌 고분자도 제조하여 Engineering Plastic과 같은 고부가가치가 높은 소재분야에의 시장개척이 이루어질 것이다.

마지막으로 비록 조촉매의 비용이 현재 고가이나, 이 문제가 해결되면, 메탈로신축매의 특성인 고효율성 때문에, 촉매의 잔사량이 적어 촉매 회수공정이 필요치 않고 폐기물을 줄일 수 있어서 더욱 더 경제적인 생산공정으로 발전될 것이다.

5. 결 론

지금까지 메탈로신축매의 특성과 제품의 특성 그리고 메탈로신축매를 이용한 상업공정을 살펴 보았다. 지금까지의 메탈로신축매의 개발과 상업화과정을 통해, 상상을 초월한

기술의 발전이 이루어져 왔고, 앞으로도 여러 연구기관과 회사들의 노력으로 메탈로신공정의 상업화는 눈부실 속도로 진행될 것이다. 따라서, 이 역사적인 기술의 변화의 물결은 수지를 생산하는 기업 뿐만 아니라 수지 가공업체, 그리고 소비자 모두에게 이익이 되는 방향으로 발전해 나갈 것이다.

참 고 문 헌

1. A. A. Montagna and I. C. Floyd, "Single-Sited Catalysis Leads Next Polyolefin Generation", *Hydrocarbon Processing*, Vol. 73, No.3, PP. 57-62, March 1994.
2. SRI International, "Metallocenes : Catalyst for the New Polyolefin Generation", A Private Multiclient Study, Vo. 1, Executive Summary, May 1993.
3. U. Palmqvist, T. Garoff, and J. Koskinen, "Recent PP Catalyst Developments", *Polypropylene '92 World Congress*, Zurich, Switzerland, October 27-28, 1992.
4. W. Spaleck, A. Winter, and B. Bachmann, "Metallocene Polypropylene", *Polypropylene '92 World Congress*, Zurich, Switzerland, October 27-28, 1992.
5. 강신이, '폴리올레핀 제조기술', 석유화학, PP. 23-43, 1993년 6월호.
6. K. Miyazaki, '폴리에틸렌 제조 Process', 일본 정밀화학지, 1994년 1월호.
7. C. Chabrand, J. Collomb, I. R. Little, and R. A. Clark, "Polyethylene Film Products from the BP Fluid Bed Process Using Metallocene Catalysts", *Polyethylene '92, 9th Annual International Conference*, Zurich, October 4-6, 1993.
8. J. K. Rogers, "Global Report", *Modern Plastics*, June, 1993.