

에틸렌 중합을 위한 크롬-시리카촉매의 활성점

손종락·한요한

경북대학교 공과대학 공업화학과
(1988년 5월 9일 접수, 1988년 6월 16일 채택)

Active Site of Chromium-Silica Catalysts for Ethylene Polymerization

Jong Rack Sohn and Yoo Han Han

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received 9 May 1988; accepted 16 June 1988)

요 약

에틸렌을 중합하기 위하여 시리카에 담지된 크롬촉매를 혼합법, 함침법 및 공침전법으로 제조하여 촉매 활성을 조사하였다.

혼합법으로 제조된 촉매는 촉매활성을 전연 나타내지 않았으나, 함침법과 공침전법으로 제조된 촉매는 높은 촉매활성을 나타내었으며, 600°C에서 1시간 진공하였을 때 최대활성을 나타내었다.

에틸렌 중합의 촉매활성점은 촉매가 CO로 환원되는 시간에 따른 촉매활성의 변화, 환원된 촉매의 색깔의 변화 및 흡착된 NO 종의 적외선 스펙트라에 의하여 Cr^{3+} 이온으로 밝혀졌다. 촉매는 Na 이온으로 피독되었으며 Na 이온의 농도가 20 ppm일 때 촉매활성을 완전히 잃었다.

Abstract—The Chromium catalysts supported on silica for ethylene polymerization were prepared by mixing, impregnation, and coprecipitation methods and their catalytic activities were examined. As a consequence, it was found that both of co-precipitated and impregnated catalysts were very active, but mixed catalyst exhibited little catalytic activity. Co-precipitated and impregnated catalysts showed maximum polymerization activity under evacuation at 600°C for 1 hr.

The active site responsible for ethylene polymerization was proved to be Cr^{3+} ion, as evidenced by the relationship between variation of catalytic activity and CO reduction time, the color change in reduced catalyst, and the infrared spectra of adsorbed nitric oxide. The catalyst was poisoned with sodium ion and its activity decreased with increase in the amount of sodium ion until 20 ppm.

1. 序 論

에틸렌의 중합촉매로는 산화크롬계와 Ziegler-Natta 계, 그리고 산화몰리브덴계의 촉매가 널리 알려져 있으며 그 중에서도 phillips 촉매로 불리는 산화크롬-시리카촉매는工業적으로 중요하여 많이 연구되었다[1-17, 20].

그러나, 아직까지 산화크롬-시리카촉매의 촉매활성점과 중합메카니즘 등에 대해서 報告된 바는 많으나 분명하지 않으며 또한 서로 다르게 보고되었다.

Kazansky와 Eley[5-8] 등은 산화크롬-시리카촉매를 ESR과 IR로 研究하여 에틸렌중합의 촉매활성점은四面體 또는 四角平面構造의 Cr^{5+} 이온으로 報告하였다. 그러나 Tvarůzková[9] 등은 Cr^{4+} 이온이 活性點

이라고 발표하였으며, Beck과 Przhivalskaya[10-12] 등은 Cr^{3+} 염으로 제조된 촉매가 Cr^{2+} 염으로 제조된 촉매보다 활성이 더 좋다는 것과, Cr^{6+} 염에서 만들어진 촉매는 CO로 강하게還元될 때에 활성이 오히려減少한다는 것을 보고하였다. 또한 산화크롬-시리카촉매에 NO가스를 흡착시킨 뒤 ESR과 IR로 연구한 결과 Cr^{3+} 이온이 활성點이라고 報告[10, 12]하였다. 그리고 Krauss와 Ghiotti[13-18] 등은 CO로 촉매를還元한 뒤 IR로 연구하여 Cr^{2+} 이온이 활성點이라고 報告하였다.

이와 같이 촉매活性點에 대한 報告가 서로 다른 것은 活性촉매表面의 複雜性, 特定酸化狀態의 確認의 어려움 및 活性化處理方法에 따른 촉매構造와 性質의 큰 變化 때문이다[12, 13].

산화크롬-시리카촉매를 지금까지는 含沈法으로만 製造하여 使用하였다. 그러나 本 研究에서는 含沈法 이외에 混合法와 共沈法으로 촉매를 製造하여 촉매製造方法과 活性化處理方法에 따른 촉매活性를 比較 檢討하였다. 또한 산화크롬-시리카촉매에 대한 NO 및 CO 吸着種의 赤外線 分光研究로부터 活性點을 밝히는데 本 研究의 目的이 있다.

2. 實 驗

2-1. 촉매제조

촉매製造用 試藥은 1級試藥을 精製하지 않고 그대로 使用하였으며, 에틸렌은 대한유화에서 구입하여 액체질소트랩과 액체질소-아세톤혼합트랩을 使用하여 水分과 불순물을 제거하였다. CO는 純度 99.9%인 울산종합가스상사의 製品을 그대로 使用하였고, NO는 이미 報告된 方法[19]대로 실험실에서 製造하여 액체질소트랩과 액체질소-아세톤혼합트랩을 使用하여 물과 불순물을 제거하였다.

混合촉매는 다음과 같은 方法으로 만들어졌다. 2.27g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 500 ml의 증류수에 녹여 만든 溶液에 5%의 NH_4OH 水溶液을 가하여 pH가 7이 될 때까지 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 를 침전시킨다. 그리고 135g의 Sodium Silicate를 5N의 질산 500 ml에 녹이고 1N의 NaOH를 가하여 pH가 7이 될 때까지 시리카겔을 침전시킨다. 이 침전된 시리카겔製造時 불순물로 포함되어 있는 Na^+ 이온을 제거하기 위하여 5%의 뜨거운 NH_4NO_3 수용액과 뜨거운 증류수로 각각 10번씩 洗滌하였다. 이렇게 만들어진 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 침전물과 시리카겔

침전물을 잘 混合한 뒤, 濾過하고 成形하여 乾燥시켰다. 이 촉매를 M-catalyst로 表記한다.

含沈촉매는 다음과 같이 製造되었다. 0.3g의 CrO_3 를 증류수 10 ml에 녹여 만든 溶液을 混合촉매 製造時 만들어진 9.7g의 시리카겔에 含沈시킨다. 이 含沈物을 成形하고 乾燥한 후 공기중에서 500°C로 2시간동안 燒成하였다. 이 촉매를 I-catalyst로 表記한다.

共沈촉매는 다음과 같이 製造되었다. 5N의 질산 500 ml에 2.27g의 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 녹인다. 135g의 Sodium Silicate를 증류수 400 ml에 녹인 뒤, 앞의 크롬용액을 0°C에서 천천히 가하면서 잘 攪拌하고 12시간동안 방치한다. 그 후에 60°C에서 NH_4OH 수용액을 pH가 7이 될 때까지 가하여 동시침전시켰다. 그리고 이 침전물을 濾過, 成形, 乾燥한 후에 Na^+ 이온을 除去하기 위하여 뜨거운 5%의 NH_4NO_3 수용액으로 10번 洗滌한 후 乾燥하였다. 이 촉매를 C-catalyst로 表記한다.

위와 같은 方法으로 만들어진 촉매는 여러 온도에서 1시간동안 진공처리하여 使用하였다.

2-2. 실험방법

赤外線 스펙트럼은 Jasco Model A-202 double beam spectrophotometer로 얻었다. 加熱用 IR Gas-cell은 Pyrex 유리로 製作하여[21] 使用하였으며 약 430°C까지 가열진공할 수 있었다. 그리고 촉매 속에 있는 Na의 定量은 1N의 HCl수용액으로 Na^+ 이온을 抽出하여 Shimazu AA-610 Atomic Absorption Spectrophotometer로 分析하였다.

촉매의 活性測定은 먼저 0.1g의 촉매를 反應管에 넣고 電氣爐로서 일정한 眞空溫度를 維持하면서 한 시간 동안 眞空시킨 후, 전부피 56 ml의 閉鎖反應系에서 수행되었다. 반응온도는 20°C였으며 에틸렌의 초기압력은 300 torr였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 촉매활성

촉매製造法에 따른 重合活性를 調査해 본 結果, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 混合촉매는 단순한 吸着으로 인한 에틸렌의 壓力減少 이외에는 壓力減少가 없었으며 共沈촉매와 含沈촉매는 단순한 吸着 이후에도 反應으로 인하여 에틸렌의 壓力이 계속 減少하였다. 따라서 本 研究에서는 뚜렷한 촉매活性를 보이는 共沈촉매

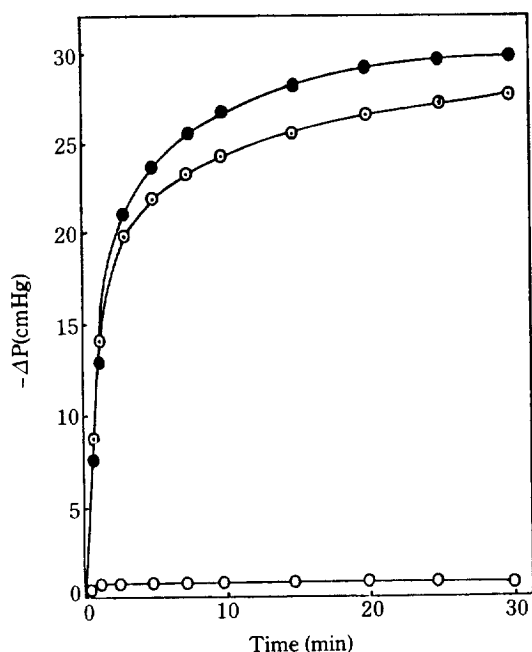


Fig. 1. Time course of ethylene polymerization.

Initial pressure: 300 torr

Reaction temperature: 20°C

Amount of used catalyst: 0.1g

●: C-catalyst evacuated at 600°C

◐: I-catalyst evacuated at 600°C

○: M-catalyst evacuated at 600°C

와 흡착촉매에 대해서 集中的으로 研究하였다.

촉매활성을 보이는 共沈촉매와 含沈촉매는 反應 初期에서는 급격한 에틸렌 壓力減少를 보이나 時間이 점차 經過함에 따라서 완만한 壓力減少를 보이므로 本 論文에서는 初期 5분간의 에틸렌 소모량을 촉매활성의 尺度로 했다.

실제로 에틸렌의 壓力減少는 反應에 의한 것 뿐만 아니라 단순한 吸着에 의해서도 일어나므로 活性이 전혀 없는 狀態인 室溫에서 眞空한 촉매의 단순한 吸着量만 測定하여 Fig. 2에 나타내었다.

共沈촉매의 吸着량은 1.38 ml/g, 含沈촉매는 1.09 ml/g, 그리고 混合촉매는 0.92 ml/g이었다. 이 量들은 活性의 測度로 했던 初期 5분간의 反應으로 소모된 에틸렌의 量에 비하여 무시할 수 있는 量이었다. 室溫에서 眞空한 混合촉매의 에틸렌 吸着량이 600°C에서 1 시간동안 眞空한 混合촉매의 에틸렌 소모량과 일치하였으므로 混合촉매는 단순한 吸着만 할 뿐, 에틸렌중합 촉매활성은 없었다.

그리고 이들 촉매의 表面積을 BET方法에 의하여 액

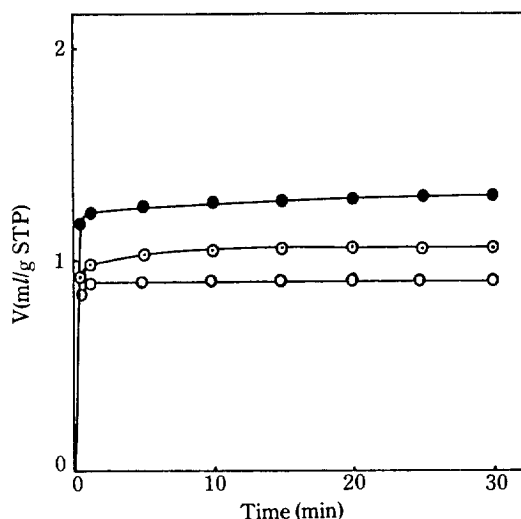
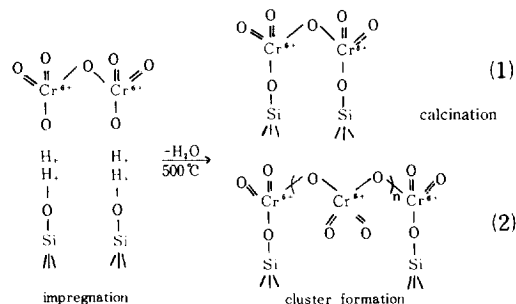


Fig. 2. Amount of ethylene adsorbed on the catalyst.

●: C-catalyst, ◐: I-catalyst, ○: M-catalyst

체질소의 溫度(-196°C)에서 질소가스의 吸着量を 測定하여 구하였다. 共沈촉매의 表面積은 480m²/g이었고, 含沈촉매는 435 m²/g이었다. 따라서 共沈촉매의 단순 吸着량이 더 큰 것은 共沈촉매의 表面積이 含沈촉매보다 더 넓기 때문인 것으로 보여진다.

含沈촉매를 500°C에서 眞空할 때 脫水되면서 촉매 表面相(1)이 生成된다. 그러나 이때에 脫水가 잘 되지 않거나 급작스럽게 加熱되면 (2)의 構造와 같은 산화크롬-고중합체로 크라스터화(Clustering)된다[13, 15].



그리고 이 크라스터화된 촉매는 촉매활성이 크게 減少되었으며, 混合촉매가 촉매활성을 나타내지 않는 것도 이와 같은 原因으로 생각된다.

共沈촉매와 含沈촉매를 여러 온도에서 眞공소성하였을 때의 촉매활성을 Fig. 3에 나타내었다. 共沈촉매는 300°C에서부터 活性을 나타내기 위하여 600°C에서 最大의 活性을 나타내고 그 이상의 온도에서는 減少되었

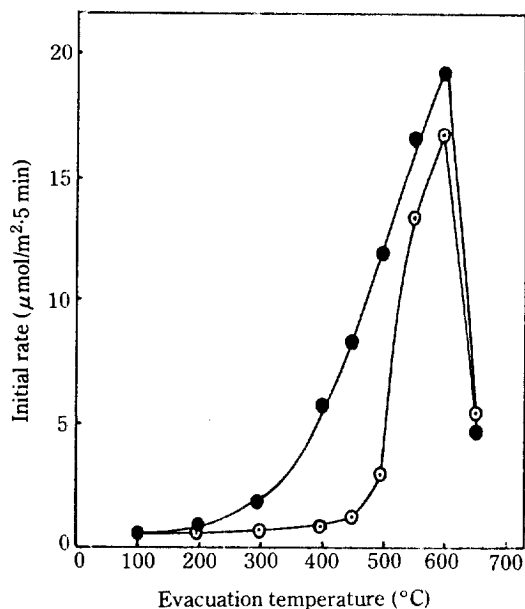


Fig. 3. Variations of polymerization activity with evacuation temperature.

● : C-catalyst, ○ : I-catalyst

다. 흡沈觸媒는 450°C부터 活性을 나타내기 시작하여 600°C에서 最大의 活性을 보인 후에 減少되었다. 觸媒가 600°C에서 진공소성하였을 때에 最大의 活性을 나타내었으므로 觸媒活性點은 脫水分解에 의해서 +6價 보다 낮은 酸化狀態인 크롬이온으로 생각된다. 그리고 600°C 이상의 高溫에서 오히려 活性이 減少되는 것은 크롬의 酸化狀態가 活性點의 酸化狀態보다 더 낮은 酸化狀態로 됨과 아울러 高溫處理에 의한 燒結로 말미암아 表面積이 減少되어 活性點의 數가 減少되었기 때문이다.

3-2. CO 환원처리 효과

그리고 觸媒의 活性點을 더욱 조사하기 위해 觸媒를 高溫에서 1시간동안 眞空한 뒤에 CO가스로 300°C에서 還元處理하고 觸媒活性을 알아보았다. Fig. 4는 CO還元處理 時間에 대한 共沈觸媒와 含沈觸媒의 活性을 나타낸 것이다.

500°C에서 1시간동안 眞空處理된 含沈觸媒는 還元됨에 따라 觸媒의 活性이 增加하기 시작하여 45분에서 最大의 活性을 보이고, 그 이상으로 還元될 때에는 오히려 減少하였다. 그러나 最大 活性條件인 600°C에서 眞空處理된 含沈觸媒는 CO가스로 還元하자 즉시 活性이 크게 減少되었다. 또한 最大 活性條件인 600°C에서 眞

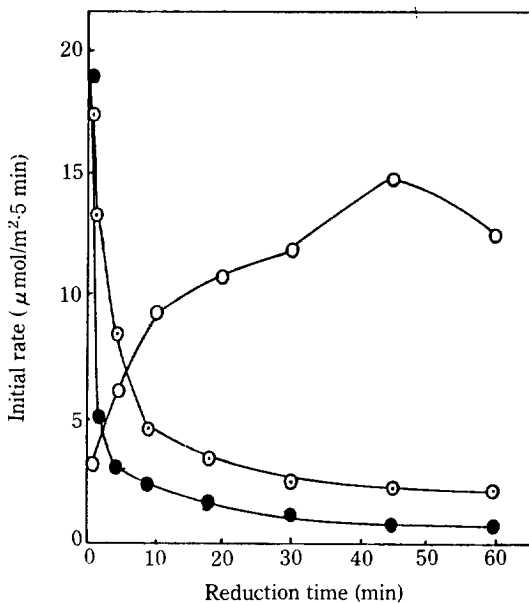


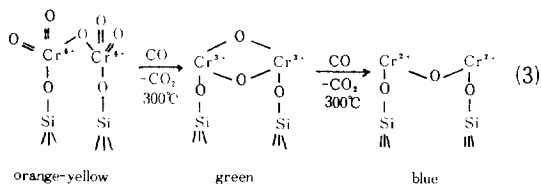
Fig. 4. Variations of polymerization activity with reduction time.

○ : I-catalyst evacuated at 500°C
 ◐ : I-catalyst evacuated at 600°C
 ● : C-catalyst evacuated at 600°C

空處理된 共沈觸媒는 CO가스로 還元됨에 따라 含沈觸媒보다 더욱 급격히 活性이 減少되었다. 500°C로 活性化處理된 含沈觸媒가 還元됨에 따라 初期에 活性이 增加되는 것은 Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{4+} 이온들이 活性點으로 예상되는 Cr^{3+} 이온으로 還元되기 때문으로 보이며, 60분동안 還元하였을 때에 活性이 오히려 減少하는 것은 活性點인 Cr^{3+} 이온이 Cr^{2+} 이온으로 還元되어 活性點의 數가 減少되기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 600°C에서 活性化處理된 共沈觸媒와 含沈觸媒의 活性이 25분의 짧은 시간동안 還元될 때 크게 活性이 減少되는 것으로 보아 더욱 분명하다. 또한 共沈觸媒의 活性이 含沈觸媒의 活性보다 더욱 급격히 減少됨은 +3價 이상의 Cr 이온이 含沈觸媒에 더 많기 때문으로 생각된다.

산화크롬-시리카觸媒의 酸化狀態가 Cr^{6+} 이온에서 Cr^{2+} 이온으로 變化됨에 따라 豫想되는 觸媒의 構造 [15]를 (3)에 나타내었다. 또한 本 實驗에서 最大의 活性을 나타낼 때의 觸媒색깔은 綠色이었으며, 이 상태의 觸媒를 CO가스로 더욱 還元함에 따라 觸媒의 색깔이 점차 靑色으로 變化됨과 동시에 觸媒活性도 減少되었다 [2, 6, 13, 15].

따라서 촉매의 활성점은 Cr^{3+} 이온으로 생각된다.



3-3. 흡착종의 적외선 spectra

그리고 촉매의 활성점에 대해 더욱 자세히 알아보기 위하여 촉매를 고온에서 진공한 뒤에, NO가스 및 CO가스를 촉매에 흡착시켰다. 또한 활성화 처리된 촉매를 다시 산화 및還元處理한 후 NO가스와 CO가스를 흡착시켜, 이 흡착종을 적외선 스펙트럼으로 조사하였다.

먼저 이들 CO가스와 NO가스가 활성점에 흡착되는가를 알아보기 위하여 공沈촉매를 최대활성을 나타내는 600°C 에서 진공處理한 후에 실온에서 CO가스와 NO가스를 각각 흡착시킨 뒤에 촉매활성이 나타나는가를 조사하였다. CO가스 1 Torr을 공沈촉매에 흡착하였을 때에 활성이 완전히 없어졌으나 실온에서 5분간 진공하

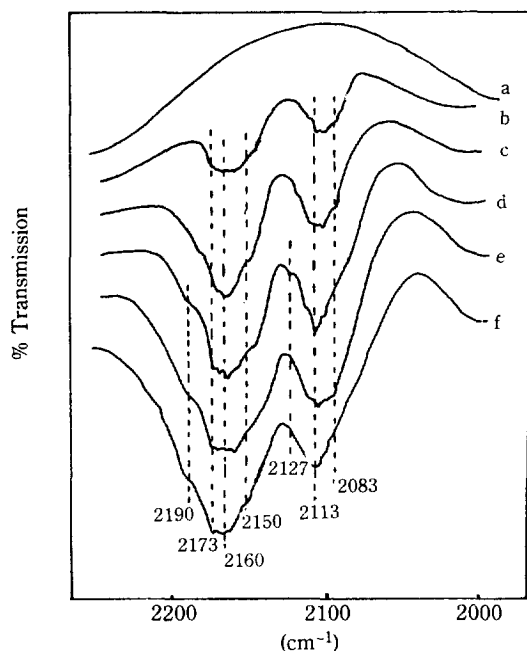


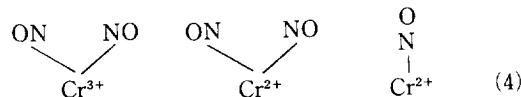
Fig. 5. IR spectra of CO adsorbed on C-catalyst. a: back ground; 50 torr, 100 torr, and 180 torr of CO were introduced for b, c, and d, respectively. e: 180 torr of CO was introduced after reducing with CO at 300°C ; f: 180 torr of CO was introduced after oxidizing with O_2 at 300°C .

였을 때 CO가 脫着되면서 다시 활성이 나타났다. 이는 CO가 활성점에 약하게 흡착되어 있음을 보여준다. Fig. 5는 활성화 및 산화,還元處理된 공沈촉매에 실온에서 CO가스를 흡착시켰을 때의 적외선 스펙트럼이다. 그리고 이때 CO가 약하게 흡착되어 있어서 진공脫氣를 하지 않았다.

여러개의 CO흡수띠가 2190, 2173, 2160, 2150, 2127, 2113 그리고 2083cm^{-1} 에 각각 나타났으며[3, 6, 13, 14], CO가스의壓力이 增加함에 따라 흡수띠의強度는 增加되었다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 CO흡수띠가 複雑하게 나타났으며, 산화 및還元處理에 따른 흡수띠의 변화가 분명하지 않았다. 따라서 CO흡착종의 적외선 스펙트럼에 의한 활성점 연구는 보고[3, 6, 13, 14]에 의한 것같이 밝혀지지 않았다. 또한 공沈촉매에 대한 CO가스 흡착스펙트럼도 공沈촉매와 같이 활성점을 밝힐 수가 없었다.

촉매에 NO가스를 흡착시켰을 때에는 CO가스와는 달리 촉매를 진공하여도 흡착된 NO가 완전히 脫着되지 않았으며, 이때 촉매는 전혀 활성이 없었다. 따라서 NO는 활성점에 흡착되어 있으며 CO보다 더 강하게 흡착되어 있음을 알 수 있다. 그리고 NO흡착스펙트럼은 촉매에 NO가스를 흡착시킨 뒤 5분간 진공脫氣한 후에 적외선 스펙트럼을 얻었다. 이것은 氣體相(gas phase)의 NO에 의한 흡수띠를 제거하기 위함이었다.

Fig. 6은 550°C 에서 활성화되고, 또한 300°C 에서 산화 및還元處理된 공沈촉매를 실온에서 NO가스를 흡착,脫氣하였을 때의 적외선 스펙트럼이다. Fig. 6은 NO기의伸縮振動領域($2000\sim 1600\text{cm}^{-1}$)만 나타내었다. 1620cm^{-1} 와 $1880\sim 1820\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 넓은 흡수띠는 SiO伸縮振動[5, 12, 13, 15]의倍振動(over-tone)에 의한 것으로, 여러 실리카담체 금속에서도 발견되었다. 1875cm^{-1} 와 1760cm^{-1} 에 나타나는 흡수띠는 Cr^{3+} 이온에 NO가 $\text{Cr}^{3+}(\text{NO})_2$ 形態로 흡착되었을 때 생기는 NO기의非對稱伸縮振動과對稱伸縮振動에 의한 것이며, 이 흡수띠들과 거의重疊되어 나타나는 1860cm^{-1} 와 1750cm^{-1} 의 흡수띠는 Cr^{2+} 이온에 $\text{Cr}^{2+}(\text{NO})_2$ 의形態로 흡착된 NO기의伸縮振動에 의한 것이다. 또한 1800cm^{-1} 에 나타나는 흡수띠는 Cr^{2+} 이온에 $\text{Cr}^{2+}(\text{NO})$ 形態로 흡착된單分子 NO기의伸縮振動에 의한 것으로 생각된다. 즉 NO分子가 (4)와 같이 촉매[16]에 흡착되어 있다고 생각된다.



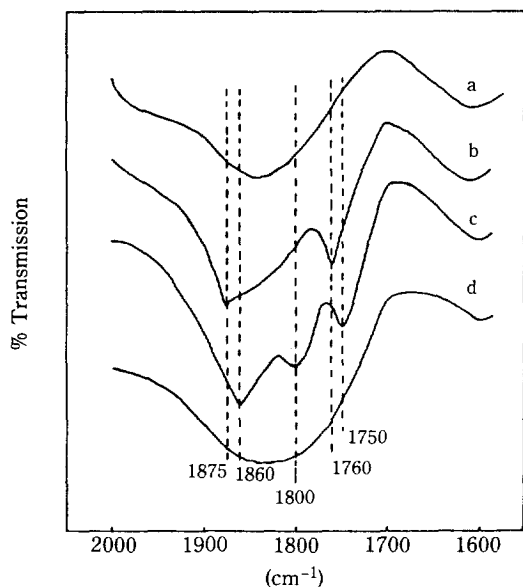


Fig. 6. IR spectra of NO adsorbed on C-catalyst.
a: back ground, b: 120 torr of NO was introduced, c: 120 torr of NO was introduced after reducing with CO at 300°C, d: 120 torr of NO was introduced after oxidizing with O₂ at 300°C.

그리고 앞의 흡수띠들은 Zecchina와 Beck[7, 8, 10-14, 16, 18] 등이 산화크롬-시리카 촉매에 NO가스를 흡착시켜서 얻은 NO기의 흡수띠와 잘 일치하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 550°C에서 1시간동안 진공한 共沈 촉매에 NO가스를 흡착, 脫氣하였을 때에는 Cr³⁺ 이온에 NO가 흡착되어 1875~1760 cm⁻¹에 흡수띠가 크게 나타났다. 그리고 CO가스로 촉매가還元됨에 따라 Cr²⁺ 이온에 NO가 흡착되어 나타나는 1860~1750 cm⁻¹ 흡수띠와 1800 cm⁻¹ 흡수띠를 새로 관찰할 수 있었다. 그리고 1875~1760 cm⁻¹ 흡수띠는減少되었다. 또한 Fig. 6의 d와 같이 共沈 촉매를 O₂로 酸化할 때 Cr³⁺ 이온과 Cr²⁺ 이온에 흡착된 NO 흡수띠는 모두 없어졌다. Fig. 7은 앞의 共沈 촉매와 같이 活性化 및 酸化,還元處理된 含沈 촉매에 NO를 주입하였을 때 흡착된 NO기의 赤外線 스펙트럼이다.

共沈 촉매에서와 類似하게 含沈 촉매에서도 550°C로 眞空處理되었을 때 Cr³⁺ 이온에 Cr³⁺(NO)₂ 形態로 흡착된 NO기의 흡수띠가 1875~1760 cm⁻¹에 나타났다. 그리고還元될 때에는 Cr²⁺ 이온에 Cr²⁺(NO)₂ 形態로 흡착된 1860~1750 cm⁻¹ 흡수띠와 Cr²⁺(NO) 形態로 흡착된 1800 cm⁻¹ 흡수띠가 나타났다. 그리고 Cr³⁺ 이온에 흡착된 NO 흡수띠는減少되었다. 또한

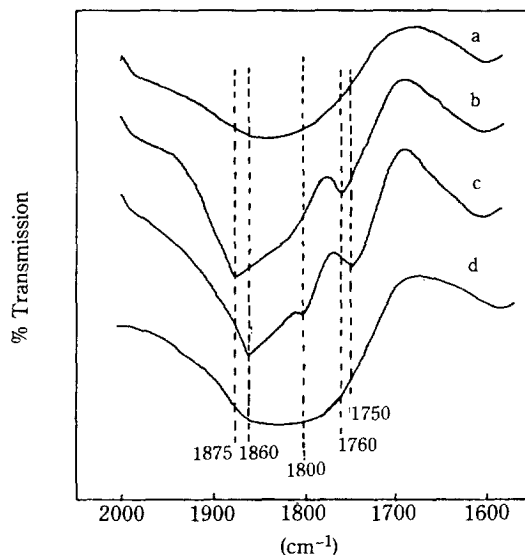


Fig. 7. IR spectra of NO adsorbed on I-catalyst.
a: back ground, b: 120 torr of NO was introduced, c: 120 torr of NO was introduced after reducing with CO at 300°C, d: 120 torr of NO was introduced after oxidizing with O₂ at 300°C.

酸化處理될 때 Cr³⁺ 이온과 Cr²⁺ 이온에 흡착된 흡수띠들은 모두 없어졌다. 이상의 진공, 산화, 환원처리된 촉매상에 흡착된 NO종의 적외선 spectra의 변화, Fig. 4에 나타난 환원처리된 촉매상에서의 에틸렌 중합 활성의 변화, 그리고 최고 촉매활성을 나타내는 600°C에서 촉매를 진공하였을 때 촉매의 색깔이 녹색인 점 등으로부터 에틸렌 중합을 위한 크롬-시리카촉매의 활성점은 Cr³⁺임을 알 수 있다.

그리고 에틸렌의 重合으로 生成된 폴리에틸렌의 赤外線 스펙트럼을 얻어 보았다. 폴리에틸렌의 -CH₂-기에 의한 흡수띠가 2919, 2850, 1473, 1463, 730, 719 cm⁻¹에 각각 나타났으며, 말단 비닐기에 의한 흡수띠가 910 cm⁻¹에, -CH₃ 기에 의한 흡수띠가 1377 cm⁻¹에 약하게 나타났다[2, 5].

3-4. Na의 촉매독 효과

Na의 촉매독 효과를 알아보기 위하여 Na 함량에 따른 촉매활성을測定하여 Fig. 8에 나타내었다. 촉매에 含有된 Na의 量에 따라 촉매활성이 급격히減少되었으며, Na가 20 ppm일 때 촉매는 전혀 活性을 나타내지 않았다. 그러나 本實驗에서 사용한 共沈 촉매와 含沈 촉매는 Na의 含量이 0.1 ppm 이하이었으므로 活性에 影響을 주지 않았다.

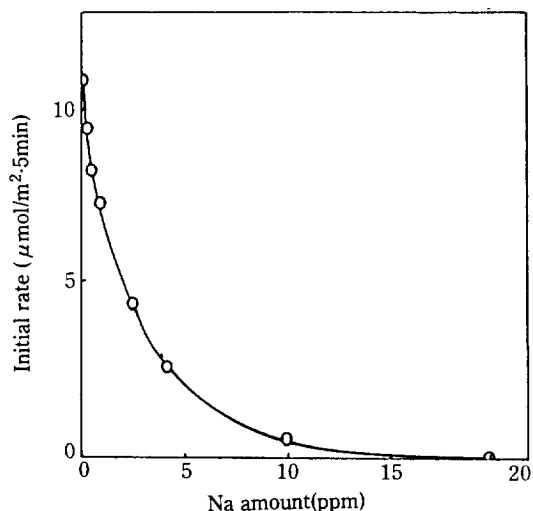


Fig. 8. Catalytic activity of C-catalyst as a function of Na content.

Catalyst was evacuated at 500°C.

에틸렌의 중합활성은 초기 에틸렌의 압력에도 영향을 받으므로 압력의 변화에 따른 촉매활성을 Fig. 9에 나타내었다. 이때 촉매는 600°C에서 1시간 진공한 공沈 촉매를 사용하였다. 중합속도와 에틸렌의 압력 사이에는 직線關係가 주어졌으며 400 Torr의 압력에서는 오히려 활성이 조금 減少하였는데, 이는 生成된 고분자가 촉매의 활성점을 封鎖(blocking)하기 때문[5, 9, 17]으

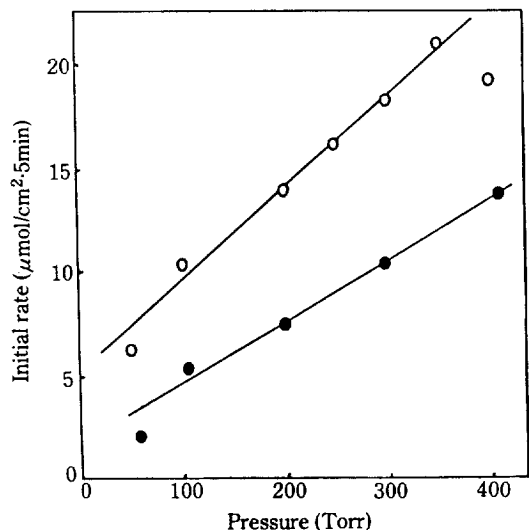


Fig. 9. Polymerization activity as a function of initial ethylene pressure.

●: C-catalyst evacuated at 450°C, ○: C-catalyst evacuated at 600°C.

로 생각된다.

4. 結 論

에틸렌 중합촉매인 산화크롬-시리카촉매를 混合法, 含沈法, 共沈法으로 製造하여 중합활성을 調査해 본 結果 混合촉매는 活性이 전혀 없었으며, 共沈촉매가 含沈촉매보다 活性이 더 좋았다. 그리고 600°C에서 1시간 眞空處理할 때 最大의 活性을 나타내었다. 촉매를 CO로 還元處理하였을 때의 촉매活性의 變化와 촉매의 색 갈변화, 그리고 촉매 表面에 吸着된 NO種의 赤外線 研究로 촉매 活性點은 Cr^{3+} 이온임이 判明되었다. 그리고 촉매는 Na 이온으로 被毒되었으며, 촉매의 致死量은 20 ppm이었다.

감 사

본 연구의 일부는 경북대학교 학술진흥재단 연구비로 수행되었으며 이에 대하여 사의를 포함한다.

REFERENCES

1. Miessero, K.G.: *J. Polym. Sci. A-1*, 3047 (1966).
2. Hogan, J.P.: *J. Polym. Sci.*, **8**, 2368 (1970).
3. Borello, E., Zecchina, A., Morterra, C. and Ghiotti, G.: *J. Phys. Chem.*, **73**, 1286 (1969).
4. Clark, A.: *Catal. Rev.*, **3**, 145 (1969).
5. Eley, D.D., Rochester, C.H. and Scurrall, M.S.: *J. Chem. Soc. London. A*, **329**, 361 (1972).
6. Eley, D.D., Rochester, C.H. and Scurrall, M.S.: *J. Catal.*, **29**, 20 (1973).
7. Eley, D.D., Rochester, C.H. and Scurrall, M.S.: *Faraday Trans. I*, **69**, 660 (1973).
8. Kazansky, V.B. and Boreskov, G.K.: *Kinetika: Kataliz*, **5**, 434 (1964).
9. Tvarůzková, Z. and Wichterlová, B.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 1591 (1983).
10. Przhivalskaya, L.K., Schvets, V.A. and Kazansky, V.B.: *J. Catal.*, **39**, 363 (1975).
11. Pearce, J.R., Sherwood, D.E., Hall, M.B. and Lunsford, J.H.: *J. Phys. Chem.*, **84**, 3215 (1980).
12. Beck, D.D. and Lunsford, J.H.: *J. Catal.*, **68**, 121 (1981).
13. Zecchina, A., Garrone, E., Ghiotti, G., Morterra, C. and Borello, E.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 968, 972, 978, 984 (1975).
14. Peri, J.B.: *J. Phys. Chem.*, **78**, 588 (1974).
15. Groeneveld, C., Wittgen, P.P.M.M., van Kersber-

- gen, A.M., Mestron, P.L.M., Nuijten, C.E. and Schuit, G.C.A.: *J. Catal.*, **59**, 153 (1979).
16. Ghiotti, G., Garrone, E., Gatta, G.D., Fubini, B. and Giamello, E.: *J. Catal.*, **80**, 249 (1983).
 17. Groeneveld, C., Wittgen, P.P.M.M., Lavrijsen, J.P.M. and Schuit, G.C.A.: *J. Catal.*, **82**, 77 (1983).
 18. Kugler, B.L., Kadet, A.B. and Gryder, J.W.: *J. Catal.*, **41**, 72 (1976).
 19. Fernelius, L.F.A., Bailar, J.C., Johnson, W.C. and Schumb, W.C.: "Inorganic Synthesis", **2**, 126 (1946).
 20. Sohn, J.R. and Park, H.B.: *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 282 (1982).
 21. Anderson, R.B.: "Experimental Method in Catalytic Research", Academic Press, New York, pp. 347 (1968).
 22. Ayscough, P.B., Eden, C. and Steiner, H.: *J. Catal.*, **4**, 278 (1965).
 23. Clark, A.: Symposium at the 155th Meeting of the American Chemical Society, Adv. Chem. Ser., **91**, 387 (1969).