

프로필렌 중합에 있어서 Ziegler-Natta 촉매와 Zirconocene 촉매의 중합 조건과 중합체의 물성 비교

이성철 · 남영곤 · 정석진[†]

경희대학교 화학공학과
(2000년 1월 12일 접수)

The Comparison between Ziegler-Natta and Zirconocene Catalyst on Reaction Conditions and Physical Properties of Polymer in Propylene Polymerization

Sungchul Lee, Younggon Nam, and Sukjin Choung[†]

Department of Chem. Eng., Kyunghee Univ., Suwon 449-701, Korea

[†]e-mail : sjchoung@nms.kyunghee.ac.kr

(Received January 12, 2000)

요약: 본 연구는 metallocene 계열 촉매인 rac -Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매와 현재 상업용 공정에서 사용하고 있는 제3세대 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 반 회분식 반응기내에서 프로필렌 중합을 실시하였다. 이로부터 각 촉매계의 최적 중합 변수와 생성된 중합체의 각종 물성을 파악하였다. 두 촉매계로부터 생성된 중합체의 입자 크기 및 분포 결과와 중합 반응의 활성 측정 실험을 통해 Ziegler-Natta 촉매는 40 °C에서, rac -Et(Ind)₂ZrCl₂는 50 °C에서 각각 최적의 반응성을 나타낼 수 있었다. 중합 온도는 최적의 중합 반응 활성 결과를 결정하는 중요한 인자이지만 과잉의 온도 조건에서는 중합체의 뭉침 현상이 현저함을 볼 수 있었다. 조촉매 농도 변화에 따른 중합 결과로부터 각 촉매계에서 조촉매의 농도 상한선을 구할 수 있었으며, 과량의 조촉매 농도는 오히려 중합 속도나 수율을 감소시킴을 알 수 있었다. Metallocene 촉매계에서 조촉매로 사용하는 methylaluminoxane (MAO)이나 triethylaluminum (TEAL)은 중합 활성에만 영향을 줄 뿐 중합체의 물성에는 영향을 주지 못하는 반면, Ziegler-Natta 촉매계의 경우 para-ethoxyethylbenzoate (PEEB)는 중합 활성뿐 아니라 중합체의 입체 규칙성을 결정하는 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 단량체로 사용된 propylene의 분압과 중합체 수율간에는 1차의 선형관계가 성립됨을 발견할 수 있었다.

ABSTRACT: Propylene polymerizations were carried out by using rac -Et(Ind)₂ZrCl₂ (Zirconocene catalyst) and a commercial third generation Ziegler-Natta catalyst in a semi-batch reactor. From the polymerization reactions, the optimum reaction conditions and the physical properties of polymers produced from each catalyst system were investigated. The optimum reaction temperatures of rac -Et(Ind)₂ZrCl₂ and Ziegler-Natta catalyst were 50 °C, 40 °C, respectively. On the basis of the results for the produced polymer particle size distributions and the catalytic activities of polymerization reaction, the reaction temperature should be considered as an important factor for the successful polymerization reactions. Especially, the polymer was conglomerated in the higher reaction temperature. It was found that there was an upper limitation to co-catalyst concentration. Reaction rates and polymer yields rather decreased with increasing the concentration of co-catalyst, i.e., MAO and TEAL affected only polymerization activities, but the PEEB in Ziegler-Natta catalyst system affected isotactic indexes of produced polymer as well as activities. Based on these observations, the production yield seems to exhibit a first order linear relationship to the partial pressure of monomer.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst, zirconocene, polypropylene, polymerization.

서 론

1930년대 ICI에 의해 처음으로 고압 하에서 폴리 에틸렌을 중합한 이후 1950년대에는 Ziegler와 Natta에 의해 olefin 중합용 1세대 촉매가 개발되었다. 이후 Ziegler-Natta 촉매는 1세대 촉매로부터 4 세대 촉매까지 개발되고 있다.¹ 이 촉매는 주로 Ti를 중심 금속으로 하고 AlR_3 를 조촉매로 사용하였다. Ziegler-Natta 촉매의 반응 기구를 규명하기 위한 수단으로 시작된 metallocene 촉매는 극히 낮은 반응 활성으로 인하여 학문적 연구에만 사용되었으나 1980년대 초반에 Kaminsky에 의해 trimethylaluminum (TMA)에 미량의 물이 첨가 되었을 때 생성된 methylaluminumoxane (MAO)을 조촉매로 사용하였을 경우 Ziegler-Natta 촉매의 1000배 이상의 활성을 보인다는 것이 발표되었다.² 이후 지속적인 연구가 계속되었으며 현재 Dow 등의 몇몇 회사에서 상업화 하기 시작하였다.^{3,4}

Ziegler-Natta 촉매와 metallocene 촉매는 모두 중심 금속이 4족에 속하는 금속이며, 이 촉매들은 조촉매 (MAO 또는 alkylaluminum)에 의해 알킬화되어 양이온 활성종으로 중합반응에서 활성점으로서 역할을 한다. 그러나 촉매 관점에서 살펴 보았을 때 Ziegler-Natta 촉매는 활성점인 금속 성분이 불활성인 고체 표면에 분산되어 있어서 활성점의 성질이 균일하지 않기 때문에 전기적, 입체적 성질이 다른 여러가지 활성점이 생성되며 이것으로 인해 생성되는 고분자의 구조와 분포는 활성점의 수와 분포에 대응하여 다양한 분자량과 입체 규칙성을 가진 고분자들이 섞여 있는 고분자가 제조된다. 이러한 점을 개선하기 위해 공정적인 조건을 조절함으로써 특성을 조절하려는 연구가 진행되고 있으나 촉매 자체의 특성으로 인해 한계를 가지고 있었다. 이에 반해 metallocene 촉매의 경우 활성점의 전기적, 입체적 특성이 균일하여 생성되는 고분자의 특성 역시 Ziegler-Natta 촉매에 비해 균일한 특성을 가지고 있다.⁵⁻⁷

본 연구에서는 반응 온도가 고분자의 morphology와 isotactic index 등의 고분자 물성에 미치는 영향과 Ziegler-Natta 촉매와 zirconocene 촉매의 반응 양상을 알아보고, 각 촉매계의 조촉매인 MAO와 TEAL의 역할을 비교해 보며 단량체의 분압과 수율

간의 상호 관계에 대해 알아보려고 하였다.

실 험

시약 및 중합. 본 연구를 수행하기 위해 제3세대 Ziegler-Natta 촉매 (27 wt% in oil, and 3 wt% Ti)를 사용하였으며, 조촉매 triethylaluminum (TEAL)은 *n*-hexane에 1 M으로 희석하였고 외부 전자 공여체인 *para*-ethoxyethylbenzoate (PEEB)는 더 이상의 정제 과정 없이 *n*-hexane에 0.1 M로 희석하여 사용하였다. 또한, zirconocene 촉매는 아래의 과정을 통해 합성된 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂와 MMAO-4를 조촉매로 사용하였다. 단량체로서 프로필렌은 polymer grade를 사용하였고, 중합 정지제로서는 메탄올을 사용하였다. 또한 반응기로 유입되는 모든 gas는 molecular sieve 5A와 Ridox (Fischer, USA)를 충전한 trap을 통과하게 하여 수분과 산소를 제거하였다. 아울러 본 실험에 사용된 실험 장치를 Figure 1에 나타내었다. 반응기는 CSBR (continuous stirred bed reactor)을 사용하였다. 반응 조건은 압력 10-100 psig, 온도 20-70 °C, 반응 시간은 1시간, impeller 속도는 2000 rpm으로 하여 중합 반응을 하였다.^{8,9}

Bis(indenyl)ethane 합성.¹⁰ 건조된 tetrahydrofuran (THF) 100 mL를 0 °C의 반응기에 주입하여 냉각시키고 주사기를 사용하여 indene 15 mmol을 주입하고 여기에 *n*-BuLi 30 mmol을 천천히 주입하면 용매의 색깔이 붉은 색으로 변하였다. 0 °C에서 약 30분간 반응시킨 후 hexamethylphosphoramide (HMPA) 20 mmol을 적하시키면 용액의 색이 진한 붉은 색으로 변하였다. 반응기를 -78 °C 온도로 냉각시킨 후 THF에 녹인 1,2-dibromoethane 8.5 mmol을 천천히 가한 후 이 용액의 온도를 상온까지 천천히 올려 2시간 반응시켰다. 증류수에 NH₄Cl을 녹인 포화 용액 50 mL를 반응기에 가하여 반응을 정지시킨 후 이 용액을 ethyl ether로 유기층을 분리하였다. CuSO₄/H₂O로 HMPA를 제거하고 증류수로 씻어준 후 무수 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였고 용매를 제거한 후에 CH₂Cl₂/hexane으로 재결정화 하여 bis(indenyl) ethane를 얻었다.

***rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 합성.**¹⁰ Bis(indenyl)ethane 0.8

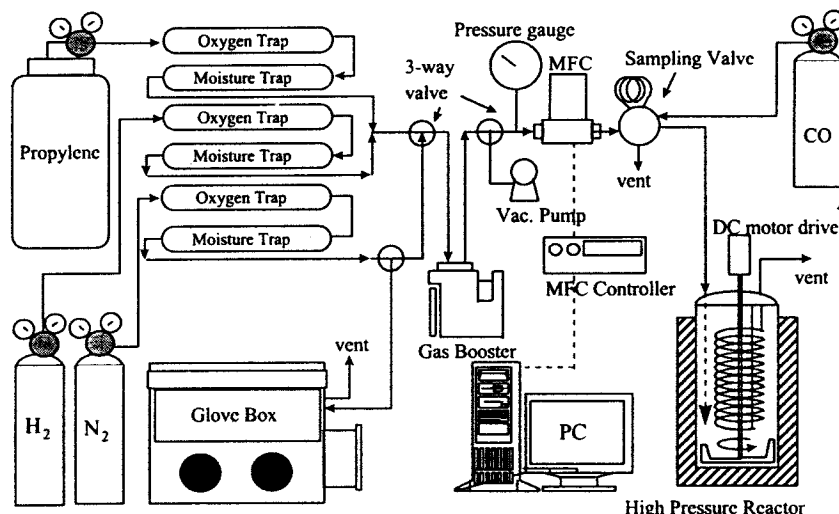


Figure 1. Propylene polymerization system.

mmol을 넣고 N_2 로 치환시킨 후 THF 10 mL에 녹이고 $-78^\circ C$ 로 냉각시키고, $n-BuLi$ 3 mmol을 가하면 옅은 붉은 색을 띄다가 dianion이 생성되면서 옅은 노란색의 현탁 상태가 되었다. 그 후에 반응 온도를 상온으로 상승시켰다.

다른 반응기에 $ZrCl_4$ 0.8 mmol을 넣은 후 $-78^\circ C$ 까지 냉각시켜 THF 50 mL를 주입하고 여기에 MeLi 2 mmol을 천천히 가한 후 $-78^\circ C$ 에서 1시간 반응시켰다. 여기에 처음에 만들어진 dianion을 30분에 걸쳐 가한 후에 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응을 종결하기 위해 무수 염산 가스를 반응물에 30초간 통과시키고 용매를 제거한 후에 hexane으로 씻어준 후에 CH_2Cl_2 로 추출하여 여과하였다. 용매를 제거한 후에 CH_2Cl_2 /ether로 재 결정화하여 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 을 얻었다.

특성화. 중합체의 isotactic index (I.I.)를 측정하기 위해서는 FT-IR (Perkin Elmer system 2000)을 사용하였다. 이때 중합체의 입체 규칙성을 의미하는 흡수 band 영역 (wavenumber = 998 (isotactic helix), 973 (internal reference) cm^{-1})의 비로부터 각 중합체의 입체 규칙성을 구하였다. 중합체의 열 분석을 위해서는 DSC (Perkin Elmer DSC7)를 사용하였으며 승온률 $10^\circ C/min$ 로 $230^\circ C$ 까지 승온시킨 후에 다시 $10^\circ C/min$ 로 냉각시키고 다시 승온률 $10^\circ C/min$ 로 하여 $30^\circ C$ 에서 $200^\circ C$ 까지 온도를 상

승시키면서 측정하였다. 또한 중합체의 입자 분포는 PSA (Master sizer/E), 입자의 크기 및 morphology를 측정하기 위해 SEM을 사용하였다.

결과 및 고찰

중합 온도의 영향. 일반적으로 프로필렌 중합에 있어서 중합 온도는 반응 속도와 수율에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나이다. 또한 프로필렌 중합 반응은 상당한 발열 반응이기 때문에 촉매의 활성점에 손상을 주지 않으면서 생성중합체의 고온으로 인한 뭉침 현상을 방지하기 위한 최적반응 온도를 찾아낼 필요가 있다. 또, 중합 온도에 따른 활성의 변화는 촉매의 활성화 에너지와 단량체인 프로필렌의 toluene에 대한 용해도에도 영향을 받게 된다. 즉 중합 온도가 상승함에 따라 프로필렌의 toluene에 대한 용해도 증가와 동시에 촉매의 활성화 에너지를 극복하기가 용이하여지므로 반응 활성이 증가하게 된다.¹¹ 이러한 이론에 따라 각 촉매계의 온도에 따른 반응 활성의 차이점을 비교 관찰하기 위하여 Figure 2와 같은 활성 결과를 제시하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 각 촉매계의 중합 시 수율은 저온 영역에서는 온도의 증가에 따라 급격히 증가하다가 어느 정도 이상의 온도가 되면 다소 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 일정 온도 이상에서 촉매계의 유기 리간드가 과

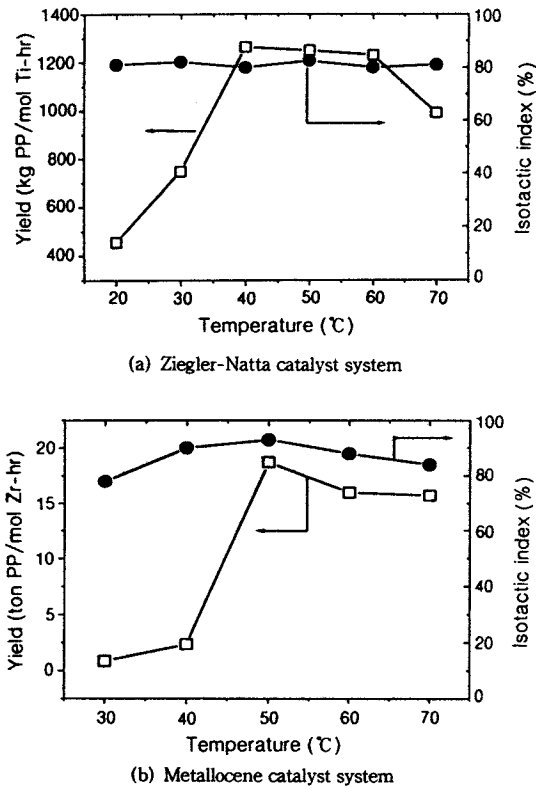


Figure 2. Relationship of polymer yield and isotactic index with reaction temperature.

잉 열에 의해 손상되기 때문이라고 생각된다. 각 촉매계의 양상은 거의 비슷하게 나타나고 있으나 최적 온도로 보이는 것은 Ziegler-Natta 촉매의 경우 40 °C에서 높은 I.I.와 수율을 보였고 동시에 좁은 입도 분포를 보였다. 그러나 metallocene 촉매는 50 °C에서 최적의 값들을 나타냈다. 이와 같이 Ziegler-Natta 촉매와 metallocene 촉매의 최대 활성을 보이는 반응 온도의 차이가 나타나는 것은 각 촉매계의 활성화 에너지에 기인하는 것으로 사료된다.

반응 속도는 프로필렌의 농도 및 활성점 농도에 비례한다면 식 (1)과 같이 표현해 줄 수 있고 또한 성장 속도 상수는 식 (2)와 같이 표현할 수 있다. 이를 선형화시켜 식 (3)을 얻을 수 있었다.

$$R_p = k_p C^* [M] \quad (1)$$

$$k_p = k_0 \exp(-E_{0v}/RT + \text{cont.}) \quad (2)$$

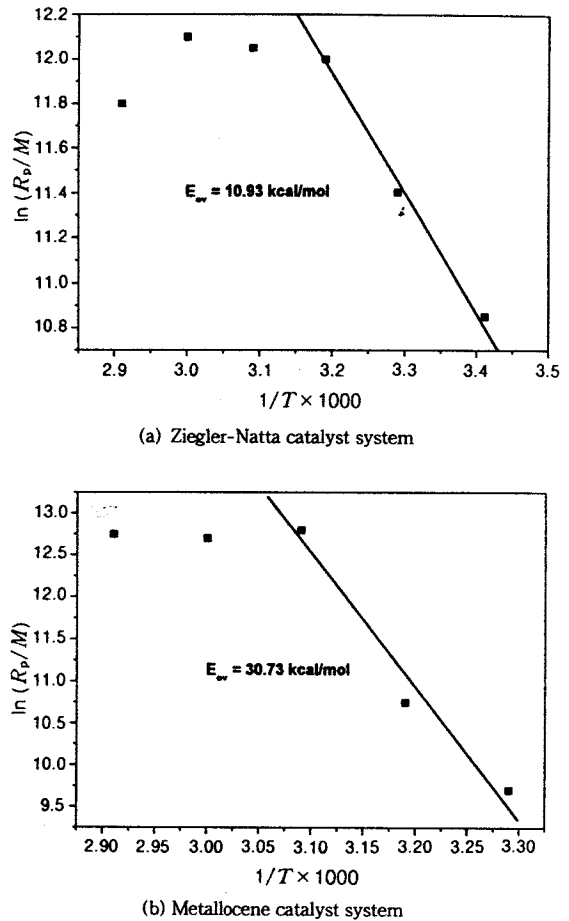
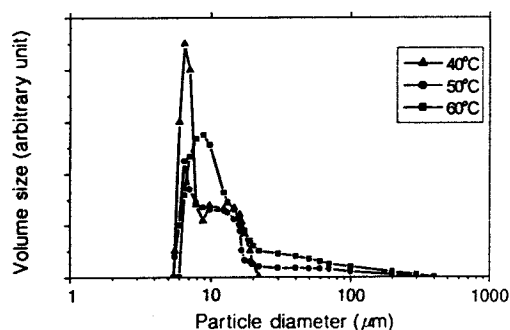


Figure 3. Arrhenius plot.

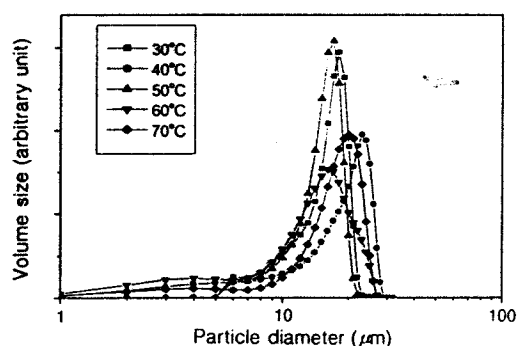
$$\therefore \ln(R_p/[M]) = -E_{0v}/RT + \text{cont.} \quad (3)$$

여기서 $[M]$ 은 프로필렌의 농도를 나타내며 E_{0v} 는 총괄 활성화 에너지를 나타내는 것이다. C^* 는 활성점 농도를 나타내는 것으로서 각 촉매계의 활성점 농도는 일정하다고 가정한다. 마지막으로 k_p 는 PP의 성장 속도 상수를 의미하는 것이다.

이렇게 얻은 $\ln(R_p/[M])$ 과 $1/T$ 의 관계를 각 촉매계에 대해 Figure 3에서 나타내었다. 이때 중합 속도 (R_p)는 평균 중합 속도를 의미하며 그 값으로 중합체 수율 값(gPP/gTi-hr)을 사용하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 본 연구에 사용된 촉매들의 저온 중합 온도 범위에서의 활성화 에너지를 산출하였다. 또한 각 촉매계의 고온 범위에서 활성화 에너지의 전



(a) Ziegler-Natta catalyst system



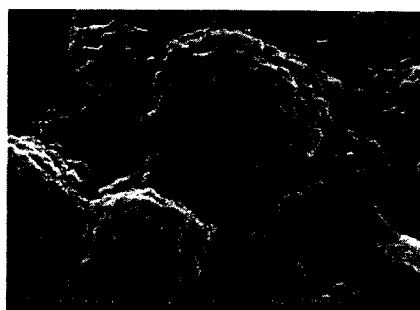
(b) Metallocene catalyst system

Figure 4. Particle size distribution patterns with temperature.

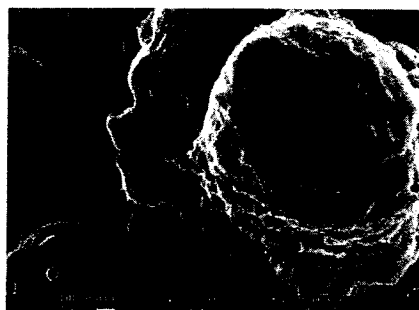
환이 이루어짐을 볼 수 있는데 이로부터 고온 영역에서 전혀 다른 반응 경로에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이는 고온에서 촉매 활성점의 상실에 의해 활성이 저하된다는 앞서의 결과들을 증명하고 있다.

Figure 4~6에서 볼 수 있는 각 촉매계에서 중합된 PP를 살펴보면 Ziegler-Natta PP에 비해 metallocene PP는 입자의 크기 및 형태가 고르게 나타나지 않은 것을 볼 수 있는데, 이는 Ziegler-Natta PP의 경우 촉매의 형상을 닮은 것으로 알려져 있으나 metallocene PP의 경우 이러한 일정한 형태가 나타나지 않는 것으로 알려져 있는 사실과 일치한다. 즉, Ziegler-Natta 촉매의 경우 촉매의 형상을 조절함으로써 중합체의 형상을 제어할 수 있다. 또한 각 촉매계에서 중합 온도를 상승시켰을 때 입자 모양의 변화보다는 입자의 크기가 증가하였으며 일정 온도 이상에서는 입자의 뭉침 현상이 나타났다 (Table 1).

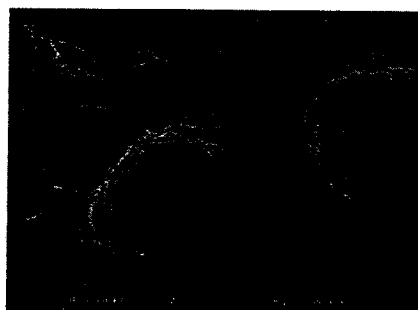
조촉매의 농도에 따른 영향. Ziegler-Natta 촉매는



(a) 30 °C



(b) 40 °C



(c) 50 °C

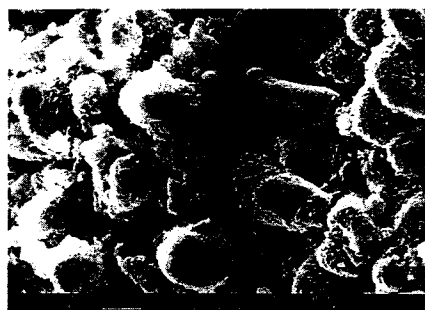


(d) 60 °C

Figure 5. Morphology of Ziegler-Natta PP with polymerization temperature (Magnitude : $\times 15000$).



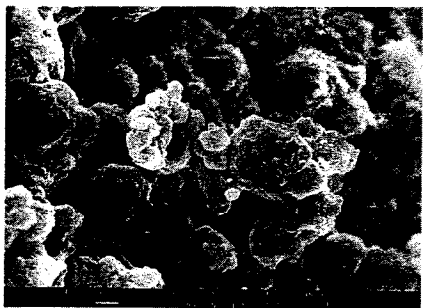
(a) 30 °C



(b) 40 °C



(c) 50 °C



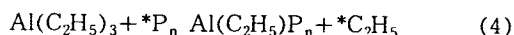
(d) 60 °C

Figure 6. Morphology of metallocene PP with polymerization temperature (Magnitude: $\times 15000$).

Table 1. Average Particle Size with Temperature

polymerization temperature (°C)	average particle size (μm)	
	Ziegler-Natta catalyst system	metallocene catalyst system
30	16.2	
40	19.6	22.3
50	15.2	22.4
60	14.5	37.9
70	17.8	

프로필렌 중합 시 중합의 활성을 보이기 위해 triethylaluminum (TEAL)과 같은 alkylaluminum을 첨가하게 된다. 이 TEAL은 직접적으로 수율에 영향을 미치는데 이는 촉매를 alkylation시킴으로 인해서 촉매가 활성을 나타내게 할 수 있다. 그러나 Ziegler-Natta 촉매계의 경우 촉매 자체가 입체 규칙성을 나타낼 수 없으므로 제3의 물질인 PEEB와 같은 외부 전자 공여체를 첨가하는데 이 전자 공여체가 활성점을 선택적으로 피독시켜 상대적인 입체 규칙성이 증가하나 반응 수율은 저하된다는 보고가¹² 있으며 반면에 활성점이 PEEB에 의해 isotactic site로 전환되어 입체 규칙성과 동시에 반응 수율 역시 증가한다는 보고가¹³ 있으나 Figure 7에서는 PEEB의 양이 증가하는 경우 중합 수율이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것으로부터 전자 공여체는 촉매상의 활성점을 피독시킴으로써 중합체의 입체 규칙성을 향상시키고 전체 반응 활성은 감소함을 알 수 있었다. 또한 Ziegler-Natta에 조촉매로 사용되어지는 TEAL의 경우 앞서 언급한 바와 같이 촉매를 alkylation시켜 촉매를 활성화시키는 역할을 함과 동시에 일정 농도 이상에서는 촉매 활성점에 단량체와 경쟁적으로 흡착되기 때문에 반응 속도가 오히려 감소하는 결과를 초래하기도 한다. 또한 식 (4)와 같이 chain-transfer 역할을 하여 중합을 정지시키기도 한다.



여기서 $*P_n$ 은 촉매 표면에 결합되어 있는 중합체 사슬을 의미하며 $*C_2H_5$ 는 촉매 표면에 결합되어 있는 methyl group을 의미한다.

Figure 8(a)에서 볼 수 있듯이 Al/Ti비가 100이하에서는 TEAL의 양이 증가하며 중합 수율이 향상

되다가 100을 기점으로 감소한다. 앞서 언급한 바와 같이 촉매의 활성점을 활성화시키는데 필요로 하는 조촉매의 양을 초과 하였을 경우 잔여 TEAl은

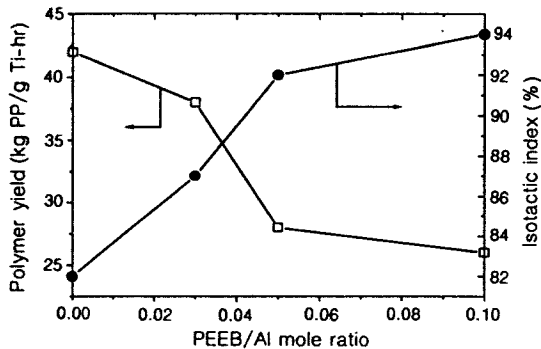
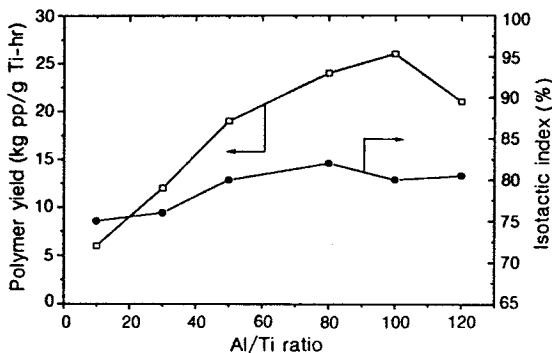
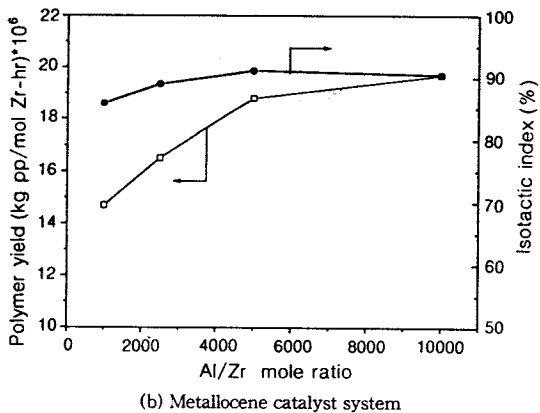


Figure 7. Relationship of yield and isotactic index with external donor.



(a) Ziegler-Natta catalyst system



(b) Metallocene catalyst system

Figure 8. Relationship of polymer yield and isotactic index with concentration of co-catalyst.

chain-transfer에 참여하거나 단량체와 경쟁적으로 촉매상에 흡착되면서 단량체의 흡착을 방해하기 때문에 활성의 감소 현상이 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 TEAl의 농도는 중합체의 입체 규칙성에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 이것으로부터 TEAl은 반응 활성화에만 관여할 뿐 중합체의 물성에는 영향을 주지 못하였다. Figure 8(b)에서 볼 수 있듯이 metallocene의 조촉매인 MAO의 농도 변화 역시 Ziegler-Natta 촉매와 비슷한 양상을 보이고 있다. 그러나 metallocene 촉매는 전자 공여체를 첨가하지 않으면서 이것을 포함 첨가한 Ziegler-Natta과 비슷한 입체 규칙성을 나타내는데 이것으로부터 metallocene 촉매 자체가 중합체의 입체 규칙성을 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

중합 압력에 따른 영향. 일반적으로 Ziegler-Natta 촉매계의 경우 프로필렌 중합 시 반응 압력이 증가할수록 중합체 수율도 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 본 실험을 통해 metallocene 촉매계 역시 Ziegler-Natta 촉매계와 같이 중합체의 수율과 압력간의 1차 선형 관계를 나타냄을 볼 수 있다 (Figure 9). 특히 Ziegler-Natta 촉매와 metallocene 촉매를 비교해 볼 때 Ziegler-Natta 촉매에 비해 metallocene 촉매의 중합 수율이 압력에 따른 변화가 크게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 또한 Figure 10에서와 같이 중합 압력을 변화시켰을 경우 수율에만 영향을 미치고 중합체의 물성에는 미치지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 압력이 곧 프로필렌의 농도와 연결되는 것이므로 중합체의 입체 규칙성에는 영향을 주지 못하였다.

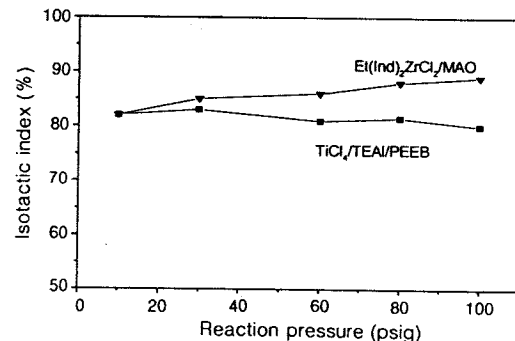


Figure 9. Relationship of isotactic index with reaction pressure.

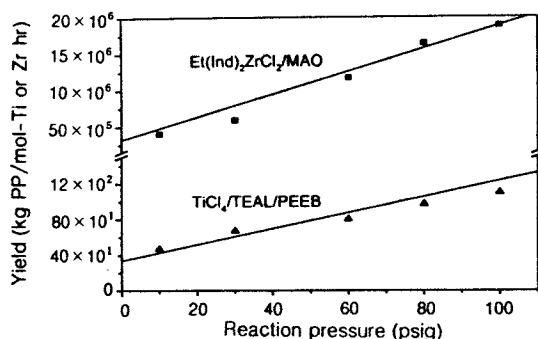


Figure 10. Relationship between polymer yield and reaction pressure.

결론

Ziegler-Natta 촉매계와 metallocene 촉매계를 비교하여 반응 온도의 영향을 살펴 본 결과 반응 온도가 증가할수록 중합 속도가 증가하였으나 최적의 온도인 40, 50 °C 부근 이상에서는 높은 반응 온도와 중합 반응 시 발생하는 반응열로 인해 조촉매와 유기 리간드를 형성하고 있던 촉매 활성점이 분해되어 반응 속도 및 수율이 저하되었으며 고온으로 인해 중합체 입자간에 뭉침 현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.¹⁴

조촉매 농도 변화는 metallocene 촉매계의 경우 Al/Zr=0-10000, Ziegler-Natta 촉매계의 경우에는 Al/Ti=0-120로 변화를 주었다. 이 결과로부터 중합을 일으키기 위해서는 적당한 양의 조촉매가 필연적으로 있어야 한다는 것을 알 수가 있었다. 또한 지나친 조촉매의 양은 오히려 단량체와 조촉매간의 경쟁 반응으로 중합 속도 및 중합체 수율의 감소 현상을 야기시키는 결과를 가져옴을 알 수 있었다.

반응 압력의 영향에서는 프로필렌의 분압이 증가할수록 중합에 참여하는 프로필렌의 농도가 높아져 수율도 증가하는 것을 볼 수 있었으며 이때 각 촉매계는 1차 선형 관계로 나타낼 수 있었다.

이상의 결과로부터 metallocene이나 Ziegler-Natta 촉매계의 중합 조건에 따른 중합 활성 경향이 비슷한 양상으로 나타남을 알 수 있었다. 그러나 metallocene 촉매의 경우 Ziegler-Natta 촉매의 중합체에 비해 morphology 조절이 용이하지 않은 것과 고가의 MAO가 과량으로 사용되어진다는 단점을 가지

고 있었으나 그 외에 isotactic index나 중합 활성은 Ziegler-Natta 촉매에 비해 우월하게 나타남을 알 수 있었다. 위에서 언급한 몇 가지 문제점만 개선된다면 기존 공정에 적용도 가능해 질 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 자유 공모과제 (1997-001-E00489) 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. S. K. Noh, *Polymer Science and Technology*, 5, 189 (1994).
2. R. Mulhaupt, "Ziegler Catalysts", eds. by G. Fink, R. Mulhaupt, and H. H. Brintzinger, p. 35, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
3. W. A. Hermann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, and A. Winter, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 101, 1536 (1989).
4. P. Burger, K. Hortmann, and H. H. Brintzinger, *Makromol. Chem., Macromol. Symposium*, 66, 127 (1993).
5. W. Kaminsky and M. Arndt, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", eds. by B. Cornils and W. A. Herrmann, p. 220, VCH, New York, 1996.
6. J. Soares, J. Kim, and G. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1144 (1997).
7. I. Tritto and M. C. Sacchi, *Macromolecules*, 28, 3342 (1995).
8. S. Y. Lim and S. J. Choun, *Appl. Catal. A: General*, 153, 103 (1997).
9. S. Y. Lim and S. J. Choun, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1779 (1998).
10. J. T. Park, "Synthesis and Evaluation of Group 4 Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", p. 27, Ministry of Science and Technology, Korea, 1994.
11. W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 5th ed., p. 647, McGraw-Hill, New York, 1993.
12. K. Soga and J. R. Park, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 56, 131 (1990).
13. T. Keii, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, 21, 580 (1992).
14. G. Weickert, G. B. Meier, J. T. M. Pater, and K. R. Westerterp, *Chemical Engineering Science*, 54, 3291 (1999).