

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0011655
(43) 공개일자 2021년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/22 (2013.01)

B01J 2231/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0088816

(22) 출원일자 2019년07월23일

심사청구일자 2019년07월23일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이석중

서울특별시 성북구 성북로4길 52, 209동 1616호

신대용

부산광역시 사하구 감천로 32, 1동 1208호

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 11 항

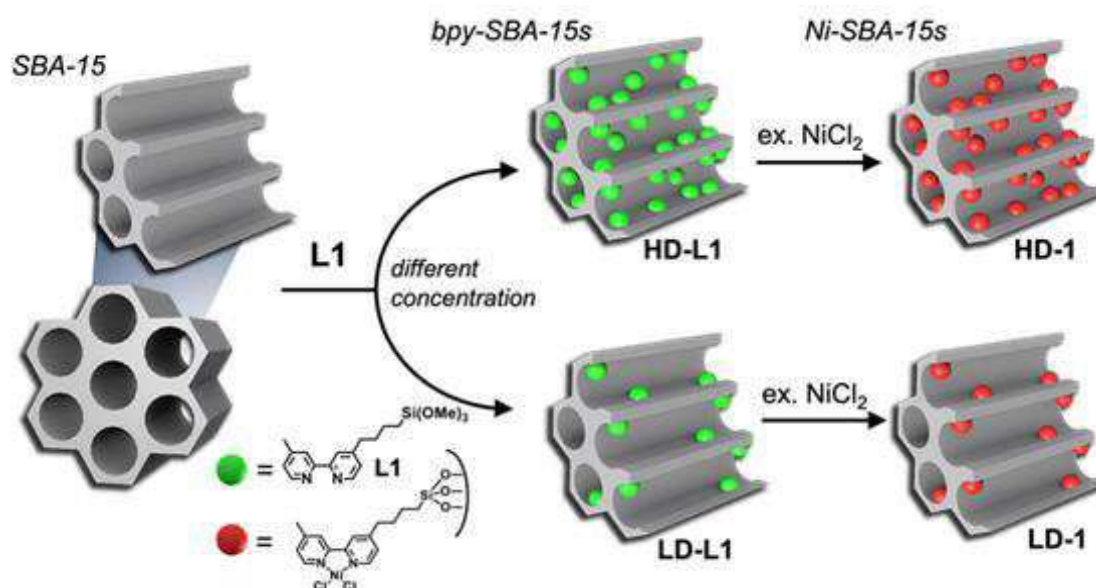
(54) 발명의 명칭 메조 포러스 실리카 입자 기반의 에틸렌 이합체화 반응용 촉매 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 메조 포러스 실리카 입자 기반의 에틸렌 이합체화 반응용 촉매 및 이의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 따른 에틸렌 이합체화 반응용 촉매는 고유 활성이 우수할 뿐만 아니라, 고분자량의 부생성물 형성이 억제되는바 재사용시에도 그 활성을 장기간 유지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매는 열적 및 기계적 안정성이 매우 뛰어나 많은 분야에서 활용이 가능하며, 짧은 탄소 사슬로부터 긴 탄소 사슬 화합물의 합성이 가능하게 하는 불균일상 촉매로서 활용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 2531/847 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1D1A1A09918637
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초 연구지원사업
연구과제명	능성 포피린의 배위고분자 불균일 촉매 및 차세대 분자전자소재 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2016.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

소정의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카 입자; 및

상기 기공의 내면에 공유 결합된 비스피리딘 리간드와 니켈이 결합 형성되어, 상기 기공 내에 담지된 니켈 착물;을 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 실리카 입자는 MSU(Mishigan state University) 계열, SBA(Santa Barbara) 계열, MCM(Mobil Composition of Matter, Mobil Co.) 계열 및 KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST) 계열로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 다공성 실리카 입자는 SBA-15인 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기공의 크기는 2 내지 7 nm인 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 니켈의 농도는 2 wt% 이하인 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 6

제4항에 있어서,

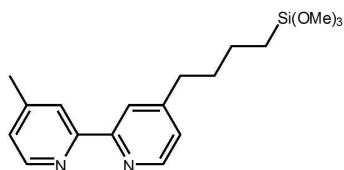
상기 니켈의 농도는 0.05 내지 1 wt%인 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비스피리딘 리간드는 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매:

[화학식 1]

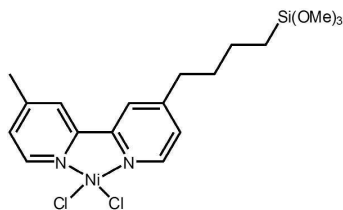


청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니켈 착물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매:

[화학식 2]

**청구항 9**

제1항의 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

100 내지 200 ℃의 온도에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

20 내지 40 bar의 압력에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 메조 포러스 실리카 입자 기반의 에틸렌 이합체화 반응용 촉매 및 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리머, 플라스틱, 계면 활성제 및 무황 연료에 대한 높은 수요로 인해 선형 알파 올레핀(linear alpha olefins, LAOs)은 중요한 산업 자원 중 하나로 여겨지고 있다(Nicholas, C. P. Appl. Catal. A 2017, 543, 82-97). 다양한 길이의 선형 알파 올레핀은 에틸렌을 출발 물질로 한 에틸렌 올리고머화를 통해 합성할 수 있다(Bruijninx, P. C.; Weckhuysen, B. M. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 11980-11987). 특히, 에틸렌 이합체화 반응을 통해 생성되는 1-부텐(1-butene)은 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE)과 같은 폴리올레핀의 제조에서 코모노머로 널리 사용되기 때문에 가장 매력적인 LAOs 중 하나이다(Al-Jarallah, A. M.; Anabtawi, J. A.; Siddiqui, M. A. B.; Aitani, A. M.; Al-Sa'doun, A. W. Catal. Today 1992, 14, 1-121). 일반적으로 1-부텐의 순도는 폴리올레핀 합성 동안 반응기의 오작동을 초래할 수 있는 고분자량의 부생성물의 축적을 방지하기 위해서 높은 수준으로 유지되어야 한다(McGuinness, D. S. Chem. Rev. 2011, 111, 2321-2341). 결과적으로 에틸렌 이합체화를 통한 1-부텐의 선택적 생산은 가장 중요한 산업 및 학술적 문제 중 하나가 되었으며, 고도로 순수한 1-부텐의 생산 시스템의 개발에 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 최근, 리간드 또는 금속 착물에 대한 다양한 다공성 물질 기체 지지체로서, 금속-유기 골격체(MOF), 다공성 유기 고분자(POP) 및 제올라이트 등이 많은 주목을 받았으며, 이들은 에틸렌 이합체화 반응에서 상당히 높은 활성 및 선택성을 보여주었다(Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. Adv. Mater. 2017, 29, 1701139). 그러나 메조 포러스 실리카 물질 (mesoporous silica material, MPSM) 기반의 지지체는 촉매 작용, 흡착 및 감지와 같은 다양한 응용 분야에 대한 입증된 유용성에도 불구하고, 상대적으로 덜 연구되고 있다.

[0004] 다양한 다공성 지지체들을 이용한 불균일 촉매 시스템(heterogeneous catalyst system)에 대한 연구들이 보고되고 있고, 이들은 에틸렌 이합체화 반응에서 높은 촉매 활성 및 선택성을 달성하였지만, 이들 촉매는 여전히 고분자량 부생성물의 축적으로 인해 촉매 비활성화를 겪는다는 문제점이 있다((a) Hulea, V.; Fajula, F. J. Catal. 2004, 225, 213-222. (b) Lallemand, M.; Rusu, O. A.; Dumitriu, E.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V. Appl. Catal. A 2008, 338, 37-43).

[0005] 전술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 종래 기술의 단점을 해결할 수 있는 새로운 불균일상 촉매를 개발하고자 예의 노력한 결과, 메조 포러스 실리카 입자의 기공 크기 및 상기 실리카 입자에 로딩되는 금속 촉매의 농도

를 조절할 경우 에틸렌 이합체화에 높은 촉매 활성 및 선택성을 가질 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 소정의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카 입자; 및 상기 기공의 내면에 공유 결합된 비스피리딘 리간드와 니켈이 결합 형성되어, 상기 기공 내에 담지된 니켈 착물;을 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 소정의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카 입자; 및 상기 기공의 내면에 공유 결합된 비스피리딘 리간드와 니켈이 결합 형성되어, 상기 기공 내에 담지된 니켈 착물;을 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매를 제공한다.
- [0009] 본 발명은 또한 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 따른 에틸렌 이합체화 반응용 촉매는 고유 활성이 우수할 뿐만 아니라, 고분자량의 부생성물 형성이 억제되는바 재사용시에도 그 활성을 장기간 유지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매는 열적 및 기계적 안정성이 매우 뛰어나 많은 분야에서 활용이 가능하며, 짧은 탄소 사슬로부터 긴 탄소 사슬 화합물의 합성이 가능하게 하는 불균일상 촉매로서 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 LD-1 및 HD-1의 제조 공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 SBA-15, HD-L1, HD-1, LD-L1, LD-1의 N₂ 흡착 (filled markers) 및 탈착 (empty markers) 등온선을 나타낸 것으로, 유기물질의 개질 농도가 증가함에 따라 표면적이 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- 도 3은 SBA-15, HD-L1 및 HD-1의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, SBA-15(검정색)에 유기 물질이 개질(붉은색)됨에 따라 새로운 신호가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- 도 4는 HD-L1의 ¹³C CPMAS NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 151.2와 123.4 ppm에서 피크는 피리딘의 탄소에 할당되고 47.3 ppm은 메톡시 탄소에 기인한다. 10~38 ppm 부근의 피크는 리간드 링커의 탄소를 가리킨다.
- 도 5는 SBA-15 (a 및 b), HD-L1 (c 및 d) 및 HD-1 (e 및 f)의 SEM 및 TEM 이미지를 나타낸 것으로, 모든 입자의 표면 및 기공의 형태가 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있다.
- 도 6은 SBA-15, HD-L1 및 HD-1의 분말 X선 회절 (PXRD) 패턴 분석 결과를 나타낸 것으로, SBA-15(검정색) 표면에 유기물이 개질됨(붉은색)에 따라 각 회절 패턴의 신호가 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- 도 7은 SBA-15, HD-L1, HD-1, LD-L1, LD-1의 열적 특성을 TGA 분석을 통해 확인한 결과를 나타낸 것으로, SBA-15(검정색)는 고온에서도 무게가 변하지 않는 반면 유기물이 개질됨에 따라 300 ℃ 부근에서 중량이 감소하며, 개질된 농도에 따라 감소되는 정도가 다르다는 것을 확인할 수 있다.
- 도 8은 150 ℃, 30 bar의 에틸렌하에서 이합체화 반응 후 회수된 HD-1 및 LD-1의 SEM 이미지(상측) 및 HD-1 및 LD-1을 사용하여 이합체화 반응 후 수집된 고체 물질의 DSC 패턴(하측)을 나타낸 것으로, .반응이 끝난 후 HD-1의 표면은 폴리에틸렌(PE)으로 완전히 덮인 것을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0014] 본 발명자들은 종래 다공성 지지체 기반의 불균일상 촉매의 단점을 해결할 수 있는 새로운 촉매를 개발하고자 예의 노력한 결과, 메조 포러스 실리카 입자의 기공 크기 및 상기 실리카 입자에 로딩되는 금속 촉매의 농도를 조절할 경우 에틸렌 이합체화에 높은 촉매 활성 및 선택성을 가질 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0015] 이에, 본 발명에서는 소정의 기공 크기를 갖는 다공성 실리카 입자; 및 상기 기공의 내면에 공유 결합된 비스피리딘 리간드와 니켈이 결합 형성되어, 상기 기공 내에 담지된 니켈 착물;을 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매를 제공한다.

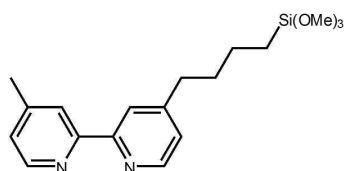
[0016] 이때, 상기 다공성 실리카 입자는 균일한 기공 크기를 갖는 입자라면 모두 가능하며, 예를 들어 상기 다공성 실리카 입자는 MSU(Michigan state University) 계열, SBA(Santa Barbara) 계열, MCM(Mobil Composition of Matter, Mobil Co.) 계열 및 KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology, KAIST) 계열로 구성된 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 SBA-15일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 실리카 입자의 기공 크기는 에틸렌 이합체화에 높은 촉매 활성 및 선택성에 큰 영향을 미치는 요인 중 하나인바, 상기 실리카 입자의 기공 크기는 2 내지 7 nm 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하며, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 기공 크기가 상기 범위를 만족할 경우 촉매 활성 및 선택성이 현저하게 향상될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 촉매에 함유되는 니켈의 농도는 에틸렌 이합체화에 높은 촉매 활성 및 선택성에 큰 영향을 미치는 요인 중 하나인바, 상기 니켈의 농도는 2 wt% 이하로 조절하는 것이 바람직하며, 0.05 내지 1 wt%의 범위 내에서 조절하는 것이 더욱 바람직하다. 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 니켈의 농도가 상기 범위를 만족할 경우 촉매 활성 및 선택성이 현저하게 향상될 수 있으며, 고분자량의 부생성물 형성을 억제하여 재사용시에도 그 활성을 장기간 유지할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 비스피리딘 리간드는 실란 기능화된 리간드로서, 상기 다공성 실리카 입자의 기공 내부 표면과 그래프트 되어 공유 결합됨으로써 기공 내면을 개질할 수 있는 물질이라면 모두 가능하며, 바람직하게는 트리메톡시실란-기능화 된 비스피리딘 리간드로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다:

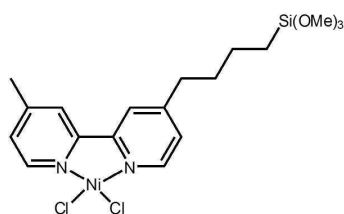
[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 또한, 상기 니켈 착물은 상기 다공성 실리카 입자의 기공 내부 표면과 결합된 상기 비스피리딘 리간드에 니켈 함유 착물화 유도 화합물(바람직하게는 NiCl_2)을 첨가함으로써 금속 착물화된 것으로서, 바람직하게는 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 본 발명은 또한, 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법을 제공한다.

[0026] 본 발명에 있어서, 바람직하게는 100 내지 200 °C의 온도에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 바람직하게는 20 내지 40 bar의 압력에서 에틸렌 이합체화 반응을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0029] [실시예]

[0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0032] **실험 방법**

[0033] 일반적인 분석 방법

[0034] NMR 스펙트럼은 Varian AS400(^1H 에 대해 399.937 MHz, ^{13}C 에 대해 100.573 MHz)과 Bruker 500 MHz Ascend 분광계로 기록하였다. N_2 흡착 및 탈착 등온선을 77 K에서 BELSORP-mini II (MicrotracBEL Corp., Japan) 기기로부터 측정하였다. 모든 가스 크로마토 그래피 (GC) 분석은 FID 검출기 및 HP-5 모세관 컬럼($50\text{m} \times 320\ \mu\text{m} \times 0.17\ \mu\text{m}$ film thickness)이 장착된 Agilent Technologies 6890N Network GC 시스템 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)을 사용하여 수행하였다. 모든 샘플은 미리 냉각된 용액(드라이 아이스/아세톤 조)에서 저-비점 에틸렌을 브롬화하여 제조하였다. 부텐에 대한 고유 활성(형성된 부텐의 양 및 촉매의 Ni 함량 사이의 비율/h)은 브롬화된 부텐 생산물의 피크 면적의 비율에 근거하여 평가하였다. GC-MS 분석을 국민대학교(서울, 한국)에서 DB-624 모세관 컬럼($30\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$; 필름 두께, $0.25\ \mu\text{m}$)을 이용한 MSD 5977A (Agilent)과 결합된 GC 7890B로 수행하였다. 모든 샘플에 대하여 단일-반사 다이아몬드 ATR 액세서리가 장착된 ALPHA FT-IR Spectrometer(Bruker Optics)에서 푸리에-변환 적외선(FTIR) 분광학을 수행하였다. 주파수는 역 센티미터(cm^{-1})로 표시되었다. 고체-상 MAS-NMR 실험은 KBSI 서울 서부 센터(한국)의 Bruker AVANCE II+ 400MHz NMR 시스템 상에서 수행하였다. 회전 속도는 10 kHz이었다. 스펙트럼은 2ms의 ^1H - ^{13}C CP 접촉 시간 및 스캔 사이의 3초의 재순환 지연을 사용하여 얻었다. ^1H NMR 화학적 이동은 0 ppm에서 테트라메틸실란(TMS)을 이용하여 보정하였다. 파우더 X-선 회절 측정은 $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$ 의 범위에서 니켈 필터 Cu K α 선 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) 및 40kV, 30 mA에서 작동하는 X'celerator 검출기를 사용하는 Rigaku D/MAX Ultima III를 이용하였다. 열중량 분석을 N_2 흐름(50 mL/min) 하에서 10°C/min 의 상승 속도로 Scinco TGA N-1000 장비를 이용하여 수행하였다. 열적 특성은 TA Instruments DSC Q20로 질소 대기 하에서 연구하였고, 측정은 $10(-10)^\circ\text{C/min}$ 의 가열 (냉각) 스캔 속도로 수행하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 JSM-7001F (JEOL, Japan) 현미경을 이용하여 수집하였다. 니켈 함량을 ICP 표준 용액과 비교하여, 유도 결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES, iCAP 7600, Thermo Scientific)을 이용하여 측정하였다.

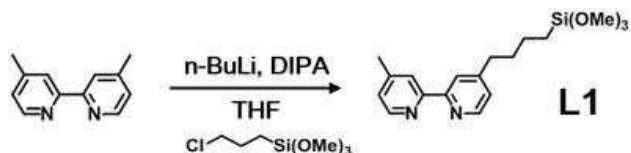
[0036] 실험 재료의 준비 및 제조

[0037] 모든 시약 및 용매는 상업적 출처에서 구입하였으며, 별도로 표시되지 않은 한, 추가 정제 없이 사용하였다. 모든 반응 및 조작은 별도로 표시되지 않은 한, N_2 대기 하에서 수행되었다. 비활성-대기 반응에서 사용된 증류된 용매를 표준 절차에 따라 건조하였다(D. D. Perrin and W. L. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edn., 1988, Pergamon, Oxford). 모든 듀테로화된 용매는 Cambridge Isotope Laboratories and Aldrich로부터 구입하였다.

[0039] 4'-[4-(트리메톡시실라닐)뷰틸]-4-메틸-2,2'-비스피리딘((4'-[4-(Trimethoxysilanyl)butyl]-4-methyl-2,2'-bipyridine), 화합물 L1)

[0040] 하기 반응식 1에 따라 화합물 L1을 합성하였다.

[0041] [반응식 1]



[0042]

[0043] 구체적으로, 반응 시작전 둥근 바닥 플라스크를 2시간 정도 100 °C 오븐에서 건조시키고 모든 반응은 질소 하에서 진행하였다. 먼저, 0.84 mL의 정제한 DIPA(diisopropylamine)과 16 mL의 정제한 THF를 넣은 후 3.4 mL의 2.5 M 농도를 가진 n-BuLi(n-buthyl lithium)을 0 °C에서 천천히 넣어주고 30분 정도 섞어 주었다. 이와 동시에 4,4'-다이메틸-2,2'-비스피리딘 1 g을 40mL의 정제된 THF에 녹였다. 30분이 지난 후 4,4'-다이메틸-2,2'-비스피리딘용액을 n-BuLi 용액에 0 °C에서 천천히 넣어주고 1시간 동안 더 섞어 주었다. 이 때 (3-클로로프로필)트리메톡시실레인 1 mL를 4 mL의 정제된 THF 녹였다. 1시간이 지난 후 (3-클로로프로필)트리메톡시실레인 용액을 앞선 혼합물에 천천히 첨가하고 0 °C에서 2시간을 더 섞어주었다. 그 후 혼합물을 상온으로 식히고 6시간 동안 섞어주었다. 6시간 후 혼합물에 아세톤 2방울을 첨가하고 회전증발기로 용매를 증발시켜, 노란색 고체 화합물인 4'-[4-(트리메톡시실라닐)뷰틸]-4-메틸-2,2'-비스피리딘 1.6 g(수율 85%)을 합성하였다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.54 (m, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.12(d, J = 4.0 Hz, 2H), 3.55 (s, 9H), 2.71 (t, J = 3.6 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.73 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 0.75 (t, 2H, J = 3.2 Hz). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 156.2, 151.8, 148.7, 147.3, 134.2, 130.9, 124.7, 122.4, 26.8, 24.1, 23.8, 21.8, 20.4.

[0045] SBA-15 (기공 크기 4 nm)

[0046] 둥근 바닥 플라스크를 사용하기 전 오븐에서 5시간 건조시켰다. 둥근 바닥 플라스크에 4 g 의 P-123, 104 mL의 물과 20 mL 의 진한 HCl을 넣고 투명해질 때까지 마그네틱바를 이용하여 최대속도로 섞어주었다. 투명해진 용액에 8.56 g의 TEOS를 천천히 첨가한 후, 둥근 바닥 플라스크를 35 °C 수조에 두고 24시간동안 섞어주었다. 24시간 후 감압 플라스크를 이용하여 용액 내 고체를 분리하고, 분리된 고체를 60 °C오븐에서 6시간 건조시켰다. 건조 완료 후 오븐에 넣고 1분당 1 °C씩 500 °C까지 올리면서 6시간 동안 하소시켜 4 nm의 기공 크기를 갖는 SBA-15를 수득하였다.

[0048] SBA-15 (기공 크기 7 nm)

[0049] 둥근 바닥 플라스크를 사용하기 전 오븐에서 5시간 건조시켰다. 둥근 바닥 플라스크에 4 g 의 P-123, 104 mL의 물과 20 mL 의 진한 HCl을 넣고 투명해질 때까지 마그네틱바를 이용하여 최대속도로 섞어주었다. 투명해진 용액에 8.56 g의 TEOS를 천천히 첨가한 후, 둥근 바닥 플라스크를 35 °C 수조에 두고 24시간동안 섞어주었다. 24시간 후 둥근 바닥 플라스크를 100 °C의 오븐에 넣고 24시간 처리한 후 감압 플라스크를 이용하여 용액 내 고체를 분리하고, 분리된 고체를 60 °C오븐에서 6시간 건조시켰다. 건조 완료 후 오븐에 넣고 1분당 1 °C씩 500 °C까지 올리면서 6시간 동안 하소시켜 7 nm의 기공 크기를 갖는 SBA-15를 수득하였다.

[0051] SBA-15 (기공 크기 10 nm)

[0052] 둥근 바닥 플라스크를 사용하기 전 오븐에서 5시간 건조시켰다. 둥근 바닥 플라스크에 1 g 의 P-123과 3.84 g의 KCl을 60 mL의 1M 농도의 HCl을 넣고 투명해질 때까지 마그네틱바를 이용하여 최대속도로 섞어주었다. 투명해진 용액에 0.84 mL의 1,3,5-trimethylbenzene을 넣고 2시간을 더 섞어주었다. 2시간 후 2.28 g의 TEOS를 천천히 첨가한 후 10분 동안 더 섞어주었다. 10분 후 마그네틱바를 멈추고 둥근 바닥 플라스크를 35 °C 수조에 두고 24시간 동안 방치하였다. 24시간 후 둥근 바닥 플라스크를 100 °C의 오븐에 넣고 24시간 처리한 후 감압 플라스크를 이용하여 용액 내 고체를 분리하고, 분리된 고체를 60 °C오븐에서 6시간 건조시켰다. 건조 완료 후 오븐에 넣고 1분당 1 °C씩 500 °C까지 올리면서 6시간 동안 하소시켜 10 nm의 기공 크기를 갖는 SBA-15를 수득하였다.

- [0054] HD-L1
- [0055] 톨루엔 (4 mL) 중 SBA-15 (250 mg)의 현탁액에 L1 (100 mg)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 질소하에 24 시간 동안 가열 환류시켰다. 생성된 분말을 여과하고, 톨루엔, 헥산 및 DCM으로 세척하였다. 그 후, 분말을 진공하에 100 °C에서 밤새 건조시켜, HD-L1을 제조하였다.
- [0057] LD-L1
- [0058] 톨루엔 (4 mL) 중 SBA-15 (250 mg)의 현탁액에 L1 (10 mg, HD-L1의 제조에 사용 된 양의 10%)을 첨가하였다. 혼합물을 질소하에 24 시간 동안 가열 환류시켰다. 생성된 분말을 여과하고, 톨루엔, 헥산 및 DCM으로 세척하였다. 그 후, 분말을 진공하에 100 °C에서 밤새 건조시켜, LD-L1을 제조하였다.
- [0060] LD-L2
- [0061] 톨루엔 (4 mL) 중 SBA-15 (250 mg)의 현탁액에 L1 (5 mg, HD-L1의 제조에 사용 된 양의 5%)을 첨가하였다. 혼합물을 질소하에 24 시간 동안 가열 환류시켰다. 생성된 분말을 여과하고, 톨루엔, 헥산 및 DCM으로 세척하였다. 그 후, 분말을 진공하에 100 °C에서 밤새 건조시켜, LD-L2를 제조하였다.
- [0063] HD-1 (2.25 wt% of Ni)
- [0064] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 HD-L1 (100 mg)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조시킨 후, 연한 백색 고체의 HD-1을 수득하였다. 2.25 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.
- [0066] HD-2 (7 nm, 2.52 wt% of Ni)
- [0067] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 HD-L1 (7 nm, 100 mg)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조시킨 후, 연한 백색 고체의 HD-2를 수득하였다. 2.52 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.
- [0069] LD-1 (0.21 wt% of Ni)
- [0070] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 LD-L1 (100 mg)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조시킨 후, 연한 백색 고체의 LD-1을 수득하였다. 0.21 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.
- [0072] LD-2 (0.10 wt% of Ni)
- [0073] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 LD-L2 (100 mg)를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조 후, 연한 백색 고체의 LD-2를 수득하였다. 0.10 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.
- [0075] LD-3 (7 nm, 0.27 wt% of Ni)
- [0076] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 LD-L1 (7 nm, 100 mg)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조시킨 후, 옅은 흰색 고체의 LD-3 (7 nm)를 수득하였다. 0.27 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.

[0078] LD-4 (10 nm, 0.31 wt% of Ni)

[0079] 탈기된 MeOH (5 mL) 중의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300 mg)의 용액에 LD-L1 (10 nm, 100 mg)을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 천천히 교반 하였다. 혼합물을 원심 분리하고 고체를 MeOH로 3회 세척하였다. 건조 후, 얻은 흰색 고체의 LD-4 (10 nm)를 수득하였다. 0.31 wt%의 Ni 함량이 확인되었다.

[0081] $\text{Ni}(\text{bpy})\text{Cl}_2$

[0082] $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 g) 및 2,2'-다이피리딜(0.5g)을 질소 하에서 고온의 무수 에탄올 34mL로 각각 용해시켰다. 두 용액을 혼합하고 4.5시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조하였다. 연한 녹색 분말인 순수한 $\text{Ni}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ 를 제조하였다(0.11 g, 12%). Anal. Calcd for $\text{Ni}(\text{bpy})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NiC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{O}$): C, 39.54; H, 3.32; N, 9.22. Found: C, 40.06; H, 3.28; N, 9.20(D. G. Yakhvarov et al., Russ. Chem. Bull. 2007, 56, 935-942; B. Brewer et al., J. Chem. Cryst. 2003, 33, 651-662).

[0084] 에틸렌 이합체화 반응

[0085] Ar-충진 글로브 박스 내, Ni-1 촉매 ($2.03 \mu\text{mol}$)를 무수 헵탄(8mL) 및 Et_2AlCl (헥산 중 1M 용액, 주의: 자연발화성 액체)를 압력 게이지에 맞춰지고 마그네틱 교반기가 채워진 45-mL 압력 용기(Parr Instruments Series 4714)에서 혼합하였다. 압력 용기를 닫고 글로브 박스에서 꺼내었다. 반응 혼합물을 10분 동안 교반하고, 5분 동안 초음파 처리하였다. 다음으로, 압력 반응기를 에틸렌 가스 탱크 및 Schlenk 라인을 구비한 T-조인트 어셈블리에 연결하였다. 그 다음 반응 혼합물을 일정한 에틸렌 압력 하에서 0.5-1시간 동안 20 °C에서 교반하였다. 완료 후, 반응기를 에틸렌 공급원으로부터 차단하고, 재빨리 드라이아이스/아세톤 조(-78°C)에서 냉각시키고, 가압된 에틸렌을 방출시켰다. 반응기를 차가운 조 내에서 열어, 반응 혼합물의 분액(aliquot, 1.0mL)을 드라이아이스/아세톤 조 내부에 위치한 4-mL 바이알로 옮겼다. 과량의 브롬(0.5mL, 10mmol)을 샘플에 첨가하고, 바이알을 캡핑하고, 진탕시키고, 실온으로 가온시켰다. 생성된 갈색 용액을 맑게 될 때까지 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 농축된 수용성 용액으로 세척하고, Na_2SO_4 에서 건조시키고, GC-FID로 분석하였다(S. T. Madrahimov et al., ACS Catal. 2015, 5, 6713-6718).

[0087] 결과 및 고찰

[0088] 먼저, 다양한 농도의 트리메톡시 실란-기능화 된 비스피리딘 리간드(화학식 1 또는 L1으로 표시, 반응식 1 참고)를 SBA-15에 그래프트 시켜, 다양한 범위의 L1 로딩 밀도를 갖는 bpy-SBA-15를 수득하였다. 이어서 과량의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 이용한 금속화(metalation)를 통해 다양한 Ni 로딩 밀도를 갖는 Ni-SBA-15 촉매를 제조하였다. 예를 들어, 250mg의 SBA-15를 0.29mmol의 L1으로 처리한 후, 탈기된 MeOH 중 과량의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2mmol)로 금속화하여 2.25 중량%의 Ni 로딩 밀도를 갖는 HD-1을 제조하였고, 250mg의 SBA-15를 0.029mmol의 L1으로 처리한 다음 과량의 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 처리하여 0.21 중량%의 Ni 로딩 밀도를 갖는 LD-1을 제조하였다(ICP-AES 분석을 통해 확인).

[0089] HD-L1의 IR 및 NMR 분석 결과는 SBA-15의 표면에 리간드 그래프팅의 증거를 명확하게 보여준다. IR 스펙트럼에서(도 3), 리간드 L1 및 Si-C 스트레치에서의 C=N은 각각 1622 및 1056 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 또한, $500-900 \text{ cm}^{-1}$ 의 약한 밴드는 $-\text{CH}_2-$ 의 벤딩 및 록킹 모드에 해당하고, 2805 cm^{-1} 의 밴드는 비스피리딘의 분지형 사슬(branched chain)에서 $-\text{CH}_2-$ 결합의 스트레칭에서 기인한다. 이러한 결과를 통해 L1이 SBA-15의 표면에 성공적으로 그래프트된 것을 확인할 수 있다. 도 4의 ^{13}C CPMAS NMR 스펙트럼에서, 151.2 및 123.4 ppm의 피크는 방향족 고리 내의 탄소에 할당되었다. 잔류 메톡시기 신호가 47.3 ppm에서 관찰되었고, 10-35 ppm 부근의 4개의 피

크는 실리카 표면상의 리간드 링커의 지방족 부분에 상응한다.

[0090]

도 5의 SEM 및 TEM 이미지를 통해 본 발명에서 제조된 실리카 기반 입자들(SBA-15, HD-L1 및 HD-1의 형태와 기공 구조를 확인하였다. 도 5a 및 5b에 나타난 바와 같이, 고도로 정돈된 헥사고널 어레이를 포함하는 ~4 nm의 직경을 갖는 공극이 명확하게 관찰되었다. 또한, 그 형태 및 기공은 L1 리간드 및 (bpy)Ni(II) (도 5c-5f)를 도입한 후에도 유지되는 것을 확인하였다. 도 6에 제시된 PXRD 패턴은 각각 (100), (110) 및 (220) 회절로 인덱싱된 $2\theta = 0.7, 1.83$ 및 2.13° 에서의 피크를 나타내고, 피크 강도는 리간드 및 금속의 도입시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 유기-무기 하이브리드 물질에서 종종 관찰되는 것으로 보고되었으며, 이는 기공 표면의 유기 부분과 실리케이트 벽 사이의 X-ray scattering contrast 감소로 인한 것이다(Zhao, H.; Jiang, Y.; Chen, Q.; Cai, M. New J. Chem. 2015, 39, 2106-2115).

[0091]

본 발명에서 제조된 실리카 기반 입자들(SBA-15, HD-L1, HD-1, LD-L1, LD-1)의 열적 안정성을 확인하기 위해 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 도 7에 나타난 바와 같이, 이들 입자들은 유리 용매 분자로 인한 저온 영역에서의 작고 연속적인 중량 손실이 일어났으며, 300°C 까지 열적으로 안정적인 것이 확인되었다. 300°C 이후에는 실리카 표면에 그래프트된 L1 리간드와 (bpy)Ni(II) 착물의 분해로 인해 상당한 열분해가 관찰되었다. 도 2의 질소 등온선에 개시된 바와 같이, 모든 경우에서 고압 상태에서 균일한 기공에서의 모세관 응축으로 인한 H1 히스테리시스 루프(hysteresis loop)가 확인되었다. 표 1에 요약된 바와 같이, Brunauer-Emmett Teller (BET) 분석 결과 (bpy)Ni(II) 착물의 표면 부하 밀도가 증가함에 따라 표면적 및 기공 직경이 연속적으로 감소하는 것으로 나타났다. Ni-1 샘플들의 ICP-AES 분석 결과를 통해, 본 발명의 제조 조건에 따라 0.1 내지 2.25 중량%의 Ni 함량을 확인하였으며, 이들 값은 EDX 분석에 의해 추가로 확인되었는데, 이를 통해 Ni의 함량이 0.1 내지 2.19 중량% 범위인 것이 확인되었다. 특히, SBA-15로의 L1 로딩 밀도가 감소함에 따라 Ni 함량이 감소되는 것으로 나타났다.

[0092]

[표 1]

Compound	Ni contents (wt%)		$\text{SA}_{\text{BET}}^{\text{a,b}}$ [m^2g^{-1}]	Pore size [nm]
	ICP-MS ^c	EDX ^d		
SBA-15	-	-	995	4.0
HD-L1	-	-	448	3.3
LD-L1	-	-	521	3.7
HD-1	2.25	2.19	387	3.2
HD-2	2.52	2.61		
LD-1	0.21	0.26	458	3.6
LD-2	0.10	0.12	458	3.6
LD-3 (7 nm)	0.27	0.33	662	6.8
LD-4 (10 nm)	0.31	0.35	549	9.1

^a SA_{BET} = Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. ^bDetermined from at least three times of measurement. ^cDetermined from ICP-MS. ^dDetermined from EDX.

[0093]

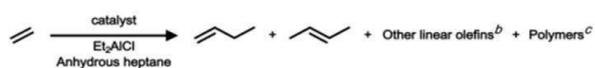
[0094]

다음으로, 본 발명에 따라 제조된 촉매들에 대하여 용액-상 에틸렌 이합체화 반응을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0095]

[표 2]

[0096] 에틸렌 이합체화 반응 결과^a



Entry	cat	Al/Ni ^d	Pressure (bar)	Temp (°C)	Intrinsic activity (IA, mol _{Product} /mol _{Ni} h) ^e				
					α -C ₄	β -C ₄	C ₄ f	C ₆ g	C ₈₋₁₀ f
1	HD-L1	70	30 150		-	-	-	-	-
2	HD-1	70	30 25		32 ± 1	55 ± 6	87 ± 2 (59%)	62 ± 3 (41%)	-
3	HD-1	70	30 150		244 ± 37	527 ± 28	771 ± 21 (63%)	318 ± 66 (26%)	134 ± 27 (11%)
4	HD-1	70	10 150		205 ± 34	227 ± 62	462 ± 73 (54%)	239 ± 29 (28%)	154 ± 13 (18%)
5	HD-1	700	30 150		425 ± 14	486 ± 25	911 ± 28 (42%)	888 ± 24 (40%)	412 ± 11 (18%)
6 ^g	HD-1	700	30 150		215 ± 9 (22%)	230 ± 10 (24%)	445 ± 16 (46%)	387 ± 13 (40%)	144 ± 2 (14%)
7	LD-1	700	30 150		2543 ± 21	1062 ± 34	3605 ± 28 (74%)	900 ± 15 (18%)	152 ± 26 (8%)
8 ^g	LD-1	700	30 150		2521 ± 18	884 ± 17	3405 ± 16 (77%)	840 ± 21 (19%)	177 ± 11 (4%)
9	LD-1	70	30 150		885 ± 22	239 ± 16	1124 ± 22 (80%)	182 ± 21 (13%)	98 ± 7 (7%)
10	LD-2	700	30 150		2062 ± 42	1031 ± 28	3893 ± 22 (75%)	801 ± 11 (17%)	330 ± 22 (8%)
11	HD-2 (7nm)	70	30 150		296 ± 36	161 ± 22	457 ± 43 (63%)	191 ± 18 (26%)	87 ± 34 (11%)
12	LD-3 (7 nm)	700	30 150		1744 ± 21	1336 ± 11	3080 ± 24 (64%)	1528 ± 18 (31%)	251 ± 12 (5%)
13	LD-4 (10 nm)	700	30 150		1381 ± 12	1287 ± 16	2668 ± 24 (61%)	1441 ± 15 (33%)	268 ± 17 (6%)
14 ^h	Ni(bpy)Cl ₂	700	30 150		101 ± 13	107 ± 14	208 ± 17 (51%)	112 ± 18 (27%)	86 ± 9 (22%)

^aReaction conditions; catalyst 2.03 mmol of Ni, heptane 8 mL, reaction time 30 min. ^bOlefins were identified by GC-MS and quantified by GC-FID after bromination of products. Nonane was used as internal standard. Olefins longer than C₁₀ were undetectable by GC-FID. ^cAs an insoluble polyethylene confirmed by DSC. ^dMolar ratio between Et₂AlCl and Ni. ^eStandard deviations are based on five runs of catalyst (entries 1-12), and three runs of a control (bpy)NiCl₂ (entries 13). The insoluble polymer was not included in IA calculation. ^fSelectivity is based on ethylene consumption towards products. ^gReaction time 60 min. ^h(bpy)NiCl₂ catalyst (2.03 mmol) was used as a control.

[0097]

[0098]

HD-L1을 대조군으로 사용하였을 때, 에틸렌 이합체화에 대한 촉매 활성은 관찰되지 않았으며, 이는 (bpy)Ni(II) 잔기가 없는 경우 백그라운드 반응이 일어나지 않음을 나타낸다 (표 2, entry 1). HD-1 (2.25 중량%의 Ni)의 경우, 실온에서 30 bar의 헵탄 내 에틸렌 압력 하에서 에틸렌 이합체화 반응 결과, 부텐에 대한 고유 활성 (intrinsic activity, IA)이 87±2(mol_{Product}/mol_{Ni}h), 부텐 (C₄) 선택성이 59%로 촉매 활성이 매우 낮은 것으로 나타났다(표 2, entry 2). 그러나, 150 °C, 30 bar의 헵탄 내 에틸렌 압력 하에서 반응을 수행할 경우, 촉매 활성이 상당히 증가하여, 771 ± 21의 IA 값과 63 %의 C₄ 선택도를 보여주었다(표 2, entry 3). 10 bar의 압력 하에서 반응 시 IA 값의 감소(462±73)가 관찰되었는바, 기질 압력은 30 bar를 유지하였다(표 2, entry 4). 또한, 조촉매 (Et₂AlCl)의 농도가 70에서 700 eq로 증가 할 때 IA 값은 911±28로 상당히 증가하였다. (표 2, entry 5). 따라서 모든 반응은 150 °C, 30 bar의 에틸렌 압력 및 조촉매의 농도 700 eq 조건에서 수행하였다. 그러나, 높은 Ni 로딩 밀도 (Ni 2.25 중량%)를 갖는 HD-1의 경우 IA와 C₄ 선택성은 모두 상당히 증가하였지만, 반응 결과 고분자량 부생성물과 폴리에틸렌 (PE)이 생성되어 활성 반응 부위의 막힘을 초래하는 결과를 나타내었다. HD-1과 반응 후 수집된 고체 물질에 대한 DSC 패턴 분석 결과, 부생성물은 대부분 폴리에틸렌인 것으로 확인되었다. 또한, 최후된 촉매의 SEM 이미지 분석 결과, 반응이 끝난 후 HD-1의 표면이 폴리에틸렌(PE)에 의해 완전히 덮여 있는 것을 확인하였으며, DSC 써모그램(thermogram)에서의 브로드한 멜팅 범위(melting range)(115-131 °C)는 높은 다분산지수 (polydispersity index)를 갖는 PE를 나타낸다(도 8).

[0099]

반면, 낮은 Ni 로딩 밀도 (Ni 0.21 중량%)를 갖는 LD-1의 경우, 150 °C, 30 bar의 에틸렌 압력 및 조촉매의 농도 700 eq 조건에서 에틸렌 이합체화 반응을 수행할 경우, IA 값은 3605±28, C₄ 선택성은 74%로 나타나, 촉매의 활성이 현저하게 증가하는 것을 확인하였으며(표 2, entry 7), 이러한 값은 반응 시간이 60분으로 증가하는

경우에도 유지되는 것으로 확인되었다(표 2, entry 8). 반면, HD-1의 경우 반응 시간이 60분으로 증가할 경우 IA 값이 445 ± 16 으로 현저하게 감소하였다(표 2, entry 6). 이러한 결과는 LD-1이 긴 반응 시간 동안 PE 생성에 의해 비활성화되지 않는다는 것을 암시한다. 그러나 반응을 10 bar 및 70 eq에서 진행할 경우, LD-1의 IA 값은 1124 ± 22 로 현저하게 감소하였으나(표 2, entry 9) HD-1 보다는 여전히 촉매 활성이 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 (bpy)Ni(II) 촉매의 담지 밀도가 고분자량 부생성물의 제거에서 중요한 역할을 하며 높은 촉매 활성을 유도함을 시사한다. 이는 LD-1과의 반응 후에 수집된 입자의 SEM 이미지 및 DSC 분석 결과를 통해서도 확인할 수 있다(도 8).

[0100] 흥미롭게도, LD-1 (Ni 0.21 중량%)보다 더 작은 Ni를 함유하는 LD-2 (Ni의 0.1 중량%)의 경우, 동일 조건하에서 총 IA 값은 3893 ± 22 로 증가하였으나, α -C₄에서 β -C₄ 선택성이 53%에서 50%로 감소하면서 고분자량 생성물 (C₈-10)의 생산은 152 ± 26 에서 330 ± 2 로 증가하는 것으로 나타났다(표 2, entry 10). 실리카 입자 자체의 기공 크기 또한 중요한 요소이다. 예를 들어 HD-2 (직경 7 nm, Ni 2.52 중량%), LD-3 (직경 7 nm, Ni 0.27 wt%) 및 LD-4(직경 10 nm, Ni 0.31 중량%)의 반응 결과, 기공 크기가 증가할수록 IA 값과 C₄ 선택성이 감소하며, 특히 기공 크기가 10 nm일 경우 감소 정도가 현저하게 증가하는 것으로 나타났다(표 2, entry 11-13).

[0101] 대조군으로서, (bpy)NiCl₂의 촉매 활성을 150 °C, 30 bar의 헵탄 내 에틸렌 압력 하에서 시험하였으며, 그 결과 IA 값이 208 ± 17 로 촉매 활성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 이는 반응 시작 직후에 촉매가 비활성화 되었음을 암시한다.

[0102] 다음으로, 150 °C, 30 bar의 헵탄 내 에틸렌 압력 하에서 LD-1의 재사용 가능성을 시험하였다. 구체적으로, 디클로로 메탄, 헥산 및 톨루엔을 이용하여, 회수된 촉매를 간단히 세척한 후, 진공하에 건조시켜 각각의 분석을 수행하였다. 측정 결과, 촉매는 사이클이 진행됨에 따라 IA 값, α -C₄ 내지 β -C₄ 선택도가 감소하는 경향을 나타내었지만, 그 감소 정도가 천천히 진행되는 등 우수한 활성 상태를 장기간 유지하는 것으로 확인되었다(표 3).

[0103] [표 3]

Cycle	Intrinsic activity (IA, mol _{Product} /mol _{Ni} h) ^{b,c,d}				
	α -C ₄	β -C ₄	C ₄	C ₆	C ₈₋₁₀
1	2543 ± 12 (53%)	1062 (21%) ± 18	3605 (74%) ± 15	900 (18%) ± 15	152 (8%) ± 21
2	2280 ± 28 (51%)	1154 (27%) ± 16	3561 (78%) ± 21	812 (16%) ± 21	102 (6%) ± 28
3	2429 ± 16 (53%)	1054 (24%) ± 21	3514 (77%) ± 28	950 (19%) ± 16	131 (4%) ± 23
4	2327 ± 26 (49%)	1100 (29%) ± 26	3459 (78%) ± 16	831 (17%) ± 28	148 (5%) ± 16
5	2256 ± 11(50%)	1134 (29%) ± 12	3407 (79%) ± 17	884 (17%) ± 30	122 (4%) ± 24
6	2106 ± 13 (48%)	1327 (30%) ± 18	3433 (78%) ± 28	846 (20%) ± 27	109 (2%) ± 21
7	2196 ± 21 (50%)	1165 (27%) ± 14	3361 (77%) ± 21	862 (20%) ± 21	113 (3%) ± 19
8	2044 ± 19 (48%)	1342 (32%) ± 21	3386 (80%) ± 26	788 (18%) ± 25	98 (2%) ± 21
9	2028 ± 23 (48%)	1327 (32%) ± 26	3355 (80%) ± 11	701 (17%) ± 16	108 (3%) ± 29
10	2029 ± 26 (49%)	1274 (31%) ± 28	3303 (80%) ± 24	737 (18%) ± 21	79 (2%) ± 26

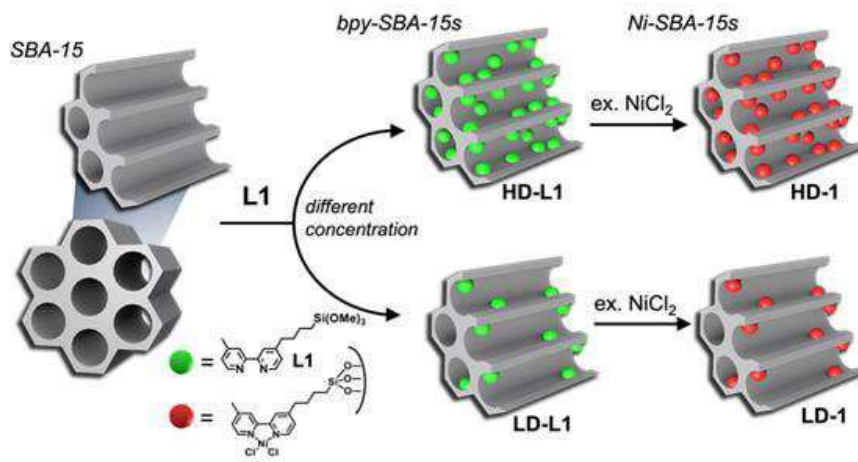
^aReaction conditions; catalyst 2.03 mmol of Ni; temperature 150 °C; heptane 8 mL; Et₂AlCl (1M in heptane) as a co-catalyst, molar ratio between Et₂AlCl and Ni (Al/Ni) 700; reaction time 30min. The catalyst was recovered and then washed with dichloromethane, hexane and toluene. ^bOlefins were identified by GC-MS and quantified by GC-FID after bromination of products. Nonane was used as internal standard. Olefins longer than C₁₀ were undetectable by GC-FID. ^cStandard deviations are based on three runs of catalyst. The insoluble polymer was not included in IA calculation. ^dSelectivity is based on ethylene consumption towards products.

[0104]

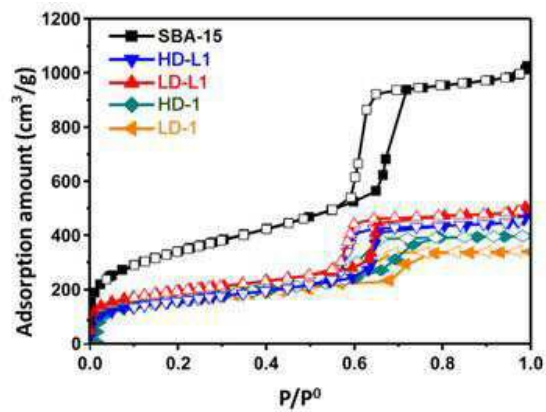
[0106] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

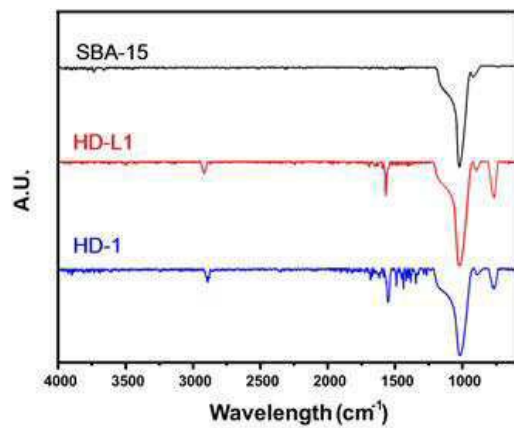
도면1



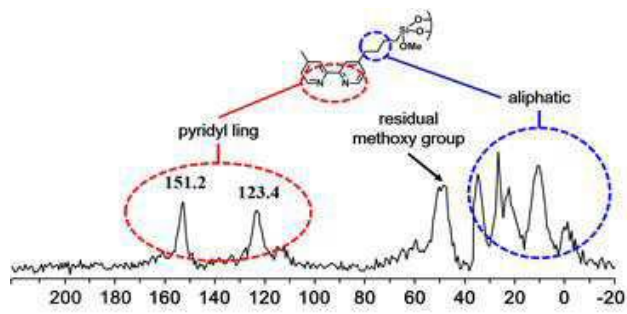
도면2



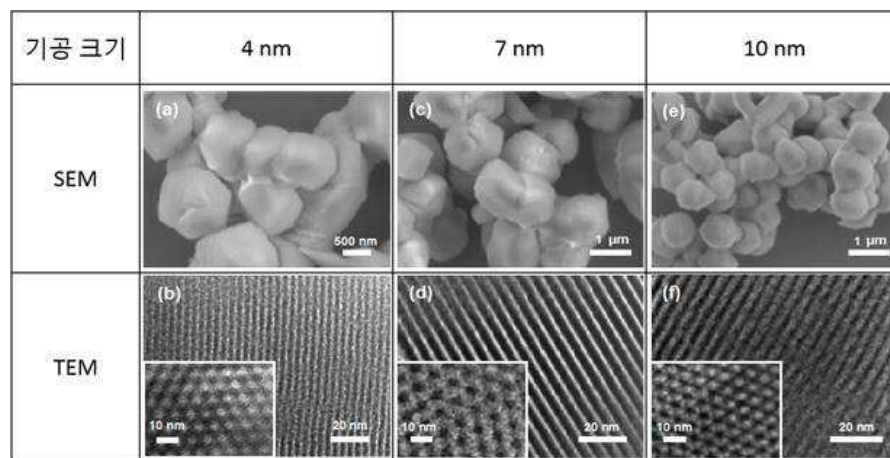
도면3



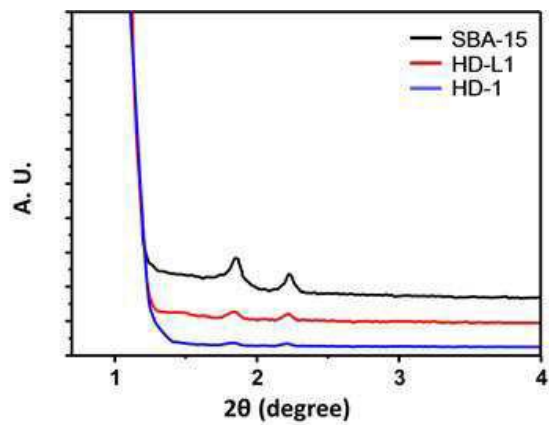
도면4



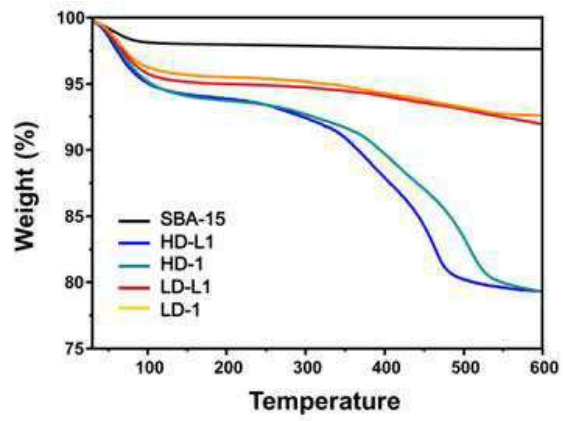
도면5



도면6



도면7



도면8

