

헤테로폴리산 촉매를 이용한 Tetrahydrodicyclopentadiene 및 Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)의 이성화반응 연구

정병훈[†] · 한정식 · 김성보* · 강철한** · 이범재**

국방과학연구소, *한국화학연구원 화학기술부, **충남대학교 정밀공업화학과
(2006년 8월 30일 접수, 2006년 11월 23일 채택)

Study on the Isomerization Reaction of Tetrahydrodicyclopentadiene, Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) Using Heteropolyacid Catalyst

Byung Hun Jeong[†], Jeong Sik Han, Seong Bo Kim*, Cheol Han Kang**, and Bum Jae Lee**

Agency for Defense Development Yuseong C.P.O Box 35-5, Daejeon 305-152, Korea

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Fine Chemical Engineering, Chung Nam National University, Gung-dong Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 30, 2006; accepted November 23, 2006)

헤테로폴리산 촉매를 이용하여 endo-tetrahydrodicyclopentadiene 및 endo-tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)의 이성화반응에 관한 연구를 행하였다. 이성화반응에 의해 endo 형태의 화합물로 제조하였다. 기존의 이성화촉매인 알루미늄 클로라이드의 문제점을 개선하기 위하여 헤테로폴리산의 적용을 시도하였다. Keggin 형태의 헤테로폴리산 촉매인 H₃PW₁₂O₄₀에서 수소원자 2.5개 대신에 cesium으로 치환시 촉매활성이 가장 높았다. Cesium으로 치환된 헤테로폴리산 촉매 사용시 기존의 알루미늄클로라이드 촉매보다 이성화반응속도가 빠른 것을 확인하였고, 반응온도, 시간에 따른 tetrahydrodicyclopentadiene 및 tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)의 반응성을 비교하였다.

The study on the isomerization reaction of endo-tetrahydrodicyclopentadiene and endo-tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) using heteropolyacid catalyst was carried out. Exo compound was prepared from endo compound through isomerization reaction. To improve the problem of aluminum chloride as an isomerization catalyst, application of heteropolyacid was attempted. In use of Keggin type heteropolyacid, catalytic activity was extremely high at cesium substitution instead of 2.5 hydrogen atoms of H₃PW₁₂O₄₀. Using the cesium substituted heteropolyacid, isomerization reaction rate was faster than aluminum chloride and the effect of reaction temperature and times on reactivities were compared in isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene and tetrahydrodi(methylcyclopentadiene).

Keywords: tetrahydrodicyclopentadiene, tetrahydrodi(methylcyclopentadiene), isomerization, heteropolyacid, cesium salt

1. 서 론

이중고리형 시크로헥산을 이용한 연구로서 1903년 Eijikman은 니켈 촉매를 사용해서 dicyclopentadiene (DCPD)의 수소화반응 연구를 처음으로 수행하였으며, 먼저 dihydrodicyclopentadiene (DHDCPD)로 전환된 다음 tetrahydrodicyclopentadiene (THDCPD)로 된다는 것을 밝혔다[1]. 이후 여러 연구자들이 DCPD의 수소화반응 연구를 수행하였다[2,3]. 이때 DCPD나 dimethylcyclopentadiene (DMCPD) 각각의 수소화 반응에서 생성된 THDCPD나 tetrahydrodi[methylcyclopentadiene] (THDMCPD)는 주로 endo 형태로서 얻어진다.

점도와 어는점이 낮아 세정제, 윤활제, 고에너지물질 등의 산업적으로 유용한 exo 형태를 얻기 위해서는 이성화반응이 요구된다. 현재 이

성화반응에는 루이스산 촉매인 AlCl₃와 황산과 같은 촉매가 주로 사용되나 수분에 민감하여 현장에서 취급이 어렵고 반응 중 HCl 가스를 발생시킨다. 또한 반응 후 AlCl₃는 부착성의 점성물질로 변화되어 반응기와 생성물로부터 촉매를 분리하는 공정이 추가되며, 환경 폐기물을 발생하는 문제점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 endo 형태의 THDCPD나 THDMCPD를 이성화반응에 의해 exo 형태로 전환하기 위하여 보다 사용이 용이하고 환경친화적인 촉매의 연구가 필요한 실정이다[4].

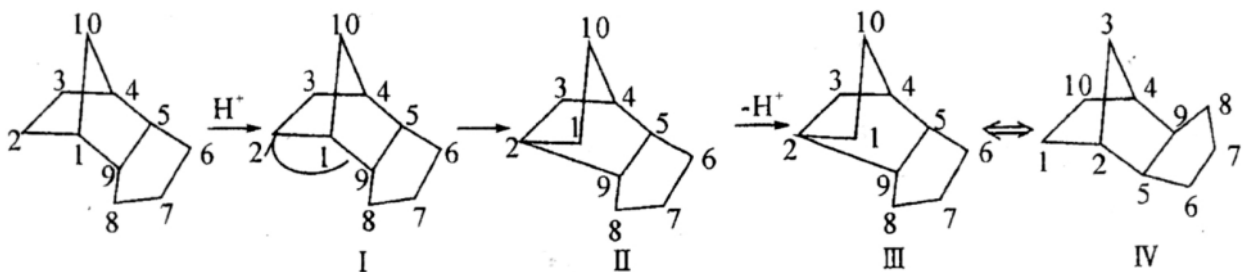
고체산 촉매들은 이러한 문제를 해결할 수 있는 가능성을 지닌 적절한 촉매로 제안되고 있다. 친환경적인 고체촉매로 Pd(acac)₂를 사용시 약 99.5%의 전환율을 얻을 수 있으나 산업적으로 적용하기에는 촉매비용이 많이 증가하며, endo-THDCPD에서 adamantane을 합성하는 반응의 촉매로 Y-제올라이트 촉매를 적용하고 있지만[5] exo-THDCPD로 전환시키는 반응에 보다 취급이 간편하며 효율적인 촉매

† 주 저자 (e-mail: Jeongbh@add.re.kr)

Table 1. Properties of Cesium Salts of H₃PW₁₂O₄₀ Catalyst

Classification	Calcination temp. (°C)	Surface area (m ² /g)	pH	Acidity (mmol/g)	Crystallization water, n	Pore size (Å) ^a
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	350	5	2.1	1.025	2.1	
Cs _{2.0} H _{1.0} PW ₁₂ O ₄₀	350	2	2.2	0.598	1.8	< 5.9
Cs _{2.25} H _{0.75} PW ₁₂ O ₄₀	350	107	3.3	0.353	1.2	6.2~7.5
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	350	134	3.7	0.137	0.9	> 8.5
"	400	131	3.9	0.125	0.4	
"	450	126	4.1	0.118	0.1	
Cs _{2.75} H _{0.25} PW ₁₂ O ₄₀	350	143	4.0	0.063	0.5	
Cs _{3.0} PW ₁₂ O ₄₀	350	152	4.8	0.017	0.3	> 20

a: measured by N₂ adsorption-desorption isotherm[8]



Scheme 1. Isomerization reaction mechanism of endo-THDCPD to exo-THDCPD.

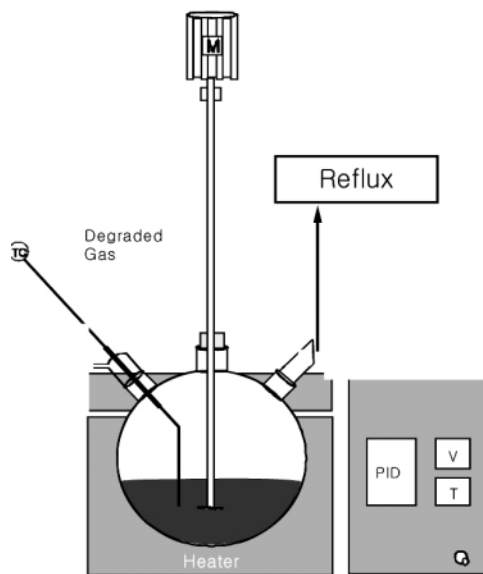


Figure 1. Apparatus for the isomerization reaction of THDCPD and THDMCPD.

가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 기존의 AlCl₃ 촉매에 비해 취급이 용이하며, 상기 문제점을 개선할 수 있을 것으로 고려되고 있는 환경친화적인 헤테로폴리산 촉매를 THDCPD와 THDMCPD의 이성화반응에 적용하였다. 일반적으로 알려진 Keggin구조의 헤테로폴리산에서 중심원자 및 배위 원자에 따른 영향을 검토하여 PO₄ 중심에 12개의 WO₆가 산소원자를 공유하며 배위된 H₃PW₁₂O₄₀을 선정하였으며 산도 및 표면적을 조절

하기 위하여 수소원자 대신에 금속양이온을 치환하여 특성을 분석한 다음 이성화반응에 적용하여 exo형의 수율변화를 조사하였다. 또한 금속양이온 중에서 선정된 cesium (Cs)의 함량, 촉매제조시 소성온도 변화, 이성화 반응온도 및 시간변화에 따른 수율을 고찰하고 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조 및 분석

헤테로폴리산(H₃PW₁₂O₄₀, Sigma Aldrich사 제품) 수용액(중량비 20% 농도)에 얻고자 하는 Cs 함량에 맞도록 계산된 CsNO₃ (99.99%, Acro사 제품) 수용액(중량비 20% 농도)을 1 mL/min의 속도로 적가하면서 2 h 교반시킨 백색의 현탁액을 하루밤동안 정치시킨다. 60 °C로 유지되는 rotary-evaporator에서 3 h 건조시킨 후 350 °C의 furnace에서 4 h 소성시킨다. XRD (MAC science)로 Keggin 구조를 확인하고, FTIR (Nexus Thermo Nicolet)을 이용하여 제조된 촉매의 결합(1080 cm⁻¹: P-O, 982 cm⁻¹: W=O, 893 cm⁻¹: W-O-W (corner sharing), 812 cm⁻¹: W-O-W (edge sharing)을 확인하였다. DSC (TA instrument 2910)로 열분해온도가 500~550 °C 범위인 것을 분석하고, TGA (TA instrument 2960)로 촉매의 결합수를 측정하였다. BET (Micromeritics ASAP 2400)로 표면적을 분석하였고, 수소이온농도와 산도는 촉매수용액(0.1 g/50 mL)에 적정액으로 0.05 N *n*-butylamine/acetonitrile을 사용하여 Mettler DL-50 자동적정기로 적정하여 얻었으며 상대적인 비교를 실시하였다.

2.2. THDCPD 및 THDMCD의 이성화반응 분석

THDCPD의 이성화반응 메커니즘은 반응식 1에 나타난 바와 같이

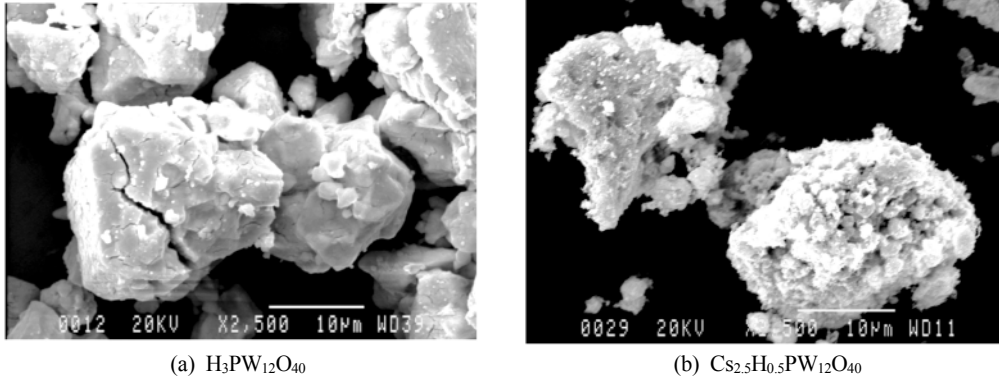


Figure 2. Comparisons of SEM photographs of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ compounds.

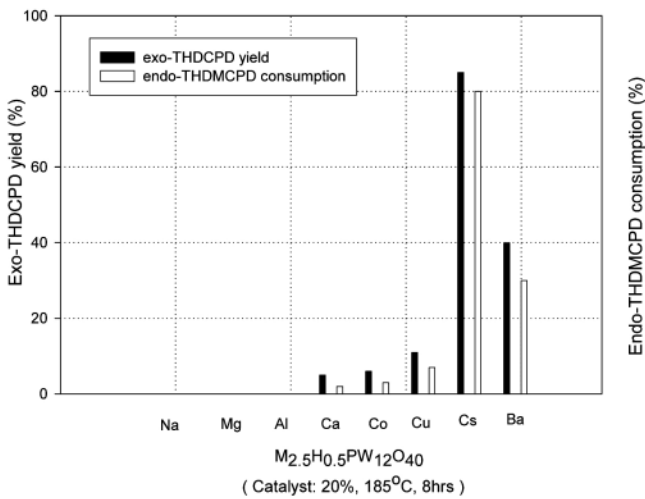


Figure 3. Effect of metal cation of $M_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ on exo-THDCPD yield and endo-THDMCPD consumption.

산에 의해 진행되는 Wagner-Meerwein rearrangement으로 알려져 있으며[6,7] 양 말단에 메틸기가 1개씩 결합된 THDMCPD도 같은 메카니즘으로 진행된다. 본 연구의 이성화반응은 endo와 exo 형태의 비율이 각각 55:45인 THDCPD 또는 THDMCPD 20 g과 중량백분율로 10~30%의 촉매를 Figure 1에 나타낸 바와 같이 250 mL 3구 플라스크에 넣고 원하는 온도(50~200 °C)까지 승온한 후 수소압력 없이 반응을 진행하였다. 반응이 종료한 다음 촉매를 여과하고 여액을 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. FID가 장착된 GC (Donam Instrument)로 capillary column (HP-1, 50 m X 0.2 mm X 0.11 m, Cross-linked 5% PH ME Siloxane)을 사용하여 정량 분석하였다. Exo-THDCPD 수율은 exo 피크면적의 증가백분율로, exo-THDMCPD는 메틸기의 위치에 따라 이성질체의 개수가 증가하여 정성 및 정량 분석이 어려우므로 endo-THDMCPD 피크면적이 감소하는 소비율로 반응결과를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성

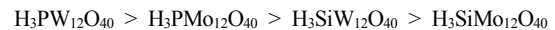
제조된 촉매의 특성분석결과 Table 1과 같이 BET에 의한 표면적은 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 경우 5 m²/g이나 Cs 함량이 2.25 이상부터 BET 표면적

Table 2. Effect of Central and Addenda Atom of Heteropoly Compound on Exo-THDCPD Yield and Endo-THDMCPD Consumption

Classification	Surface area (m ² /g)	Ho	Exo-THDCPD yield (%)	Endo-THDMCPD consumption (%)
$H_3PW_{12}O_{40}$	5.3	-3.6	11.4	10.3
$H_3PMo_{12}O_{40}$	5.3	-	8.2	7.4
$H_4SiW_{12}O_{40}$	4.9	-3.4	0	0
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	4.8	-	0	0

은 크게 증가하여 3.0에서 152 m²/g로 최대를 나타내었다. 표면적이 증가하는 것은 수소원자 대신에 Cs 치환시 SEM 결과를 나타낸 Figure 2의 (b)와 같이 기공이 형성되기 때문이다. 수소이온농도(pH)는 상대적으로 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 경우 2.1이나 Cs 치환량이 증가할수록 증가하여 Cs 함량이 3.0일 때는 4.8로 수소이온농도가 감소되는 것을 알 수 있다. 산도와 결정수도 $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 경우 가장 높고 cesium의 치환량이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 촉매의 pore size는 Cs 함량이 각각 2.25, 2.5일 때 6.2~7.5 Å, 8.5 Å 이상인 것으로 알려져 있다[8,9]. 그리고 소성온도가 증가함에 따라 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 의 표면적, 산도, 결정수는 감소하고, pH는 증가하여 수소이온 농도가 감소하는 것을 알 수 있다.

중심원자로 P, Si인 경우와 배위원자로 W, Mo인 경우의 Keggin 구조의 헤테로폴리산을 사용시 THDCPD와 THDMCPD의 이성화반응 결과를 Table 2에 나타내었다. $H_3PW_{12}O_{40}$ 의 경우 exo-THDCPD 수율과 endo-THDMCPD 소비율이 가장 우수하였는데 이는 문헌에 알려진 바와 같이[10] 산도가 다음과 같은 순서이기 때문이라고 할 수 있다.



표면적을 증가시키고 산도를 조절하기 위하여 수소원자의 일부를 여러 가지 금속양이온으로 치환시켜 제조한 후 이성화반응에 사용한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 수소를 금속양이온으로 치환시 산도는 수소이온이 이탈된 후 남아있는 전자쌍을 받아들일 수 있는 능력에 의해 결정되는데, 이는 전기음성도와 원자크기 등을 포함하는 여러 요인에 따라 결정된다[10]. 본 실험에서는 전기음성도가 작고 원자크기가 비교적 큰 Cs의 경우 exo 형태의 수율이 가장 우수한 것으로 나타났다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 $H_3PW_{12}O_{40}$ 에서 수소원자 대신에 Cs

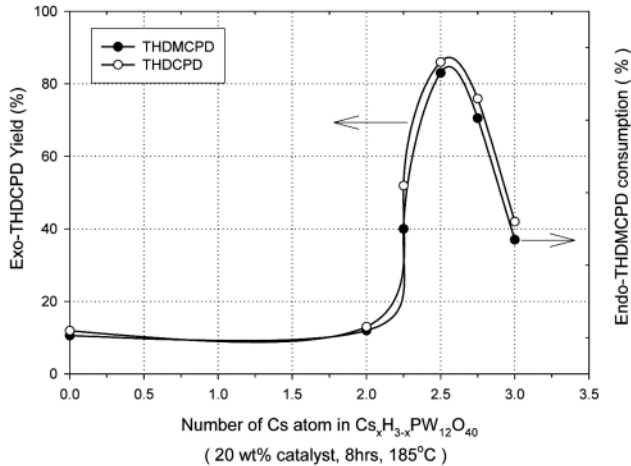


Figure 4. Effect of cesium content of $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ on exo-THDCPD yield and endo-THDMCPD consumption.

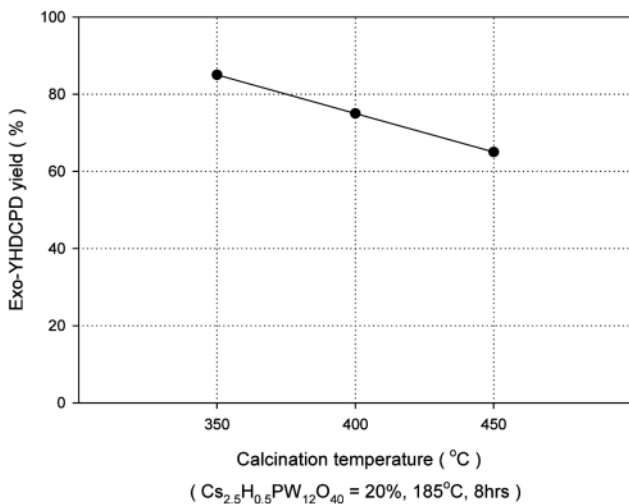


Figure 5. Effect of calcination temperature of $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ on exo-THDCPD yield.

으로 치환된 촉매들이 고효성을 보이므로 THDCPD와 THDMCPD의 이성화반응시 Cs 치환량의 영향을 검토한 결과 Figure 4와 같은 결과를 나타내었다. 수소양성자 2.25개를 Cs로 치환 시 부터 수율이 증가하며 Cs가 2.5개 일 때 exo 형태의 수율이 가장 높았는데 이는 Cs가 2.5일 때 산도와 표면적을 모두 고려시 가장 크기 때문으로 판단된다 [8,9].

헤테로폴리산 촉매의 제조시 소성온도에 따라 반응성은 많은 차이를 보였다. 소성온도 변화에 따른 THDCPD 이성화반응시 exo-THDCPD의 수율은 Figure 5에서 보는 바와 같이 촉매의 소성온도가 350 °C일 때 exo-THDCPD 수율이 가장 높고 소성온도가 증가할수록 수율은 감소하였다. 이는 소성온도가 낮을 경우 Table 1에 나타낸 바와 같이 상대적으로 많은 결정수를 함유하고 있으며 반응 중 결정수가 제거되는 동시에 생기는 proton이 증가되고 표면적이 증가하므로 산도가 증가되기[11] 때문이라고 사료된다. 즉 금속이온에 배위된 물의 분해에 의한 proton의 생성은 다음과 같이 제안되었다[10].

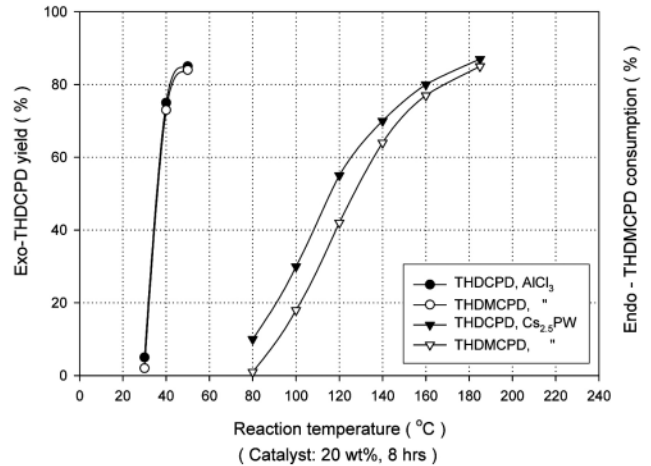
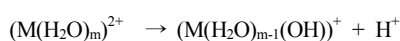


Figure 6. Effect of reaction temperature on exo-THDCPD yield and endo-THDMCPD consumption.

반면에 소성온도가 높으면 결정수가 거의 없어져 proton의 양이 적으므로 산도가 낮기 때문에 exo 수율이 감소하는 것으로 사료된다.

3.2. 반응변수의 고찰

반응온도에 따른 THDCPD와 THDMCPD 이성화반응 결과는 Figure 6과 같이 반응온도가 증가할수록 각각 exo-THDCPD 수율과 endo-THDMCPD 소비율이 증가하였다. 기존의 $AlCl_3$ 촉매는 사용 온도 범위가 상온 부근이며 반응온도가 50 °C일 때 수율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 반면에 헤테로폴리산은 80 °C 이상의 온도에서 반응이 시작되며 반응온도가 증가할수록 증가하여 185 °C에서 최대 활성을 나타내므로 고온에서 효과적이다.

또한 THDCPD와 THDMCPD의 반응진행은 $AlCl_3$ 촉매 사용시 거의 차이가 없었으나 헤테로폴리산 사용시에는 온도가 낮은 범위에서 THDMCPD의 반응진행 결과가 더 낮게 나타났다. 이의 원인은 Table 1에 나타낸 바와 같이 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매는 pore size가 ~8.5 Å인 데 비해, THDCPD의 분자크기인 5.67 Å보다 [12] 양쪽에 메틸기가 결합된 THDMCPD의 분자크기는 약 10.93 Å으로 더 크므로, THDMCPD는 입체장애에 의해 이성화반응 진행이 낮은 것이다.

또한 이성화 반응시간에 따른 exo-THDCPD의 수율과 endo-THDMCPD의 소비율은 Figure 7과 같이 반응시간이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있는데 헤테로폴리산은 초기반응속도가 빨라 약 4 h 경과하면 수율과 소비율이 85% 정도에 이르고 더 이상 증가하지 않는다. 이는 촉매표면에 반응물 분해로 생성된 코크가 침적되어 비활성화 되기 때문이다. 그러나 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 사용시 반응 중 유해가스가 발생하지 않고, 반응 후 분리가 쉬우며 환경폐기물이 발생하지 않는 친환경적인 촉매로 이용 가능한 것을 확인할 수 있었다.

반면에 기존의 촉매인 $AlCl_3$ 는 표면적이 낮아 초기반응속도가 느려 수율과 소비율이 서서히 증가하여 24 h 후에는 약 96%로 높지만 서론에서 언급한 바와 같이 반응 중 유독가스가 발생하고, 촉매는 분리가 어려운 점착성물질로 변화되어 재생 불가능한 폐기물이 형성되는 것을 알 수 있었다.

3.3. 촉매량의 영향

$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 촉매함량 변화시 185 °C의 반응온도에서 반응시간에 따른 exo-THDCPD 수율과 endo-THDMCPD의 소비율은 Figure 8

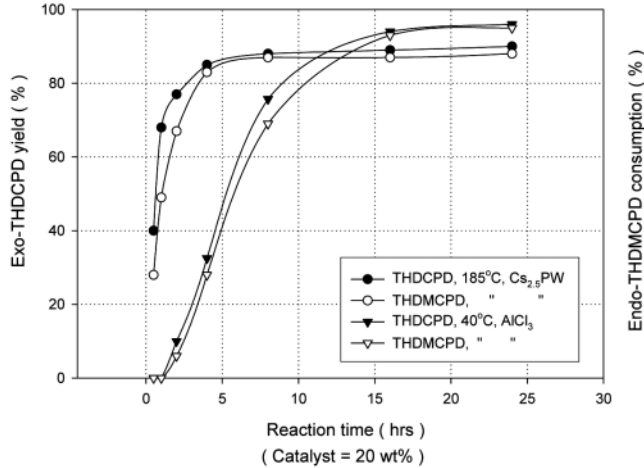


Figure 7. Effect of catalyst and reaction time on exo-THDCPD yield and endo-THDMCPD consumption.

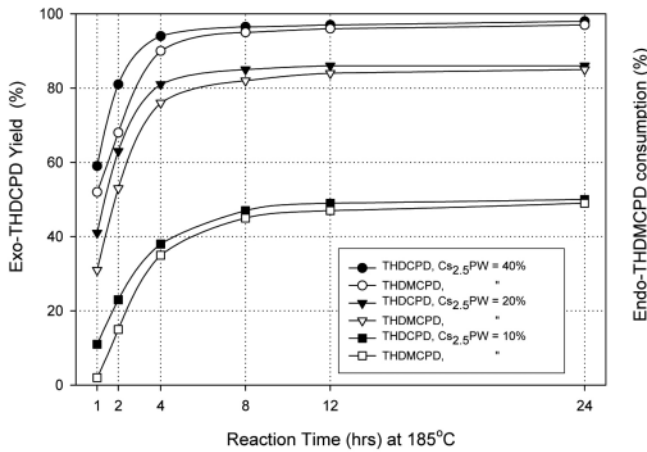


Figure 8. Effect of $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ content on exo-THDCPD yield and endo-THDMCPD consumption.

과 같이 촉매 양의 증가와 함께 증가하여 40% 사용시 8 h에 약 95%의 수율과 전환율을 얻을 수 있었는데 이는 산점과 표면적이 증가하기 때문으로 사료된다. 따라서 고온반응에서 고체촉매인 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 를 40% 사용하면 기존의 AlCl_3 를 대체하여 서론에서 언급한 문제점을 해결할 수 있고 반응시간이 단축되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

기존의 이성화 촉매인 AlCl_3 의 문제점을 개선하기 위해 헤테로폴리산을 사용한 endo-THDCPD와 endo-THDMCPD의 이성화반응으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 중심원자와 배위원자 종류변화 결과 Keggin 구조의 헤테로폴리산 중에서 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 사용시 이성화반응 진행도가 가장 높았으며 수소원자 일부를 금속양이온으로 치환시 cesium의 치환량이 2.5개일 때인 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 촉매의 활성이 가장 우수하였다.

(2) $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 제조시 소성온도가 350~450 °C인 범위에서 소성온도가 낮을수록 표면적이 크고 결정수가 많으며 산도가 높아 exo-THDCPD 수율과 endo-THDMCPD 소비율이 가장 높았다.

(3) $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 사용시 반응물로 THDMCPD 일 때가 THDCPD 보다 수율이 더 낮았는데 이는 분자크기 증가로 인해 THDMCPD의 입체장애가 더 크기 때문이다.

(4) THDCPD 및 THDMCPD 이성화반응에 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 사용시 유해가스가 발생하지 않고, 반응 후 분리가 쉬우며 환경폐기물이 발생하지 않는 친환경적인 촉매로 이용 가능한 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. F. Eijkman, *Chem. Weekblad*, **1**, 7 (1903); **3**, 685 (1906).
2. H. Mark, F. Mcketta, and D. J. Pthmer, *Kirkothmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 132, Jone Wiley & Sons, Inc., Newyork (1968).
3. D. Skala and J. Hanika, *Pet. & Coal*, **45**, 105 (2003).
4. B. H. Jeong, J. S. Han, J. H. Lee, S. B. Kim, and B. J. Lee, *Chem. Eng. Res.*, **43**, 566 (2005).
5. E. Xing, Z. Mi, C. Xin, L. Wang, and X. Zhang, *J. Mol. Cat. A*, **231**, 161 (2005).
6. P. V. R. Schleyer and M. M. Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4645 (1960).
7. Y.-M. Du, C.-Y. Li, and J. Lu, *Chinese J. Explos. Propel.*, **28**, 58 (2005).
8. T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Studies Surf. Sci. Cat.*, **101**, 581 (1996).
9. T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, and M. Misono, *Chem. Mater.*, **12**, 2230 (2000).
10. M. Misono, *Cat. Rev.*, **29**, 269 (1987).
11. N. Essayem, Y. Y. Tong, H. Jobic, and J. C. Vedrine, *Appl. Cat. A*, **194**, 102 (2000).
12. E. Xing, X. Zhang, L. Wang, and Z. Mi, *Cat. Commun.*, **6**, 737 (2005).