

이온성 액체가 담지된 메조포로스 실리카 촉매를 이용한 Tricyclopentadiene 합성

김수정 · 전종기* · 한정식** · 임진형[†]

공주대학교 신소재공학부, *공주대학교 화학공학부, **국방과학연구소
(2016년 1월 29일 접수, 2016년 2월 1일 심사, 2016년 2월 2일 채택)

Synthesis of Tricyclopentadiene Using Ionic Liquid Supported Mesoporous Silica Catalysts

Su-Jung Kim, Jong-Ki Jeon*, Jeongsik Han**, and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Material Engineering, Kongju National University, 275 budae-dong, Cheonan 31080, Korea

*Department of Chemical engineering, Kongju National University, 275 budae-dong, Cheonan 31080, Korea

**Agency for Defense Development, Daejeon 34188, Korea

(Received January 29, 2016; Revised February 1, 2016; Accepted February 2, 2016)

초 록

Tricyclopentadiene (TCPD)는 차세대 고밀도에너지 연료인 tetrahydrotricyclopentadiene의 전구체로서 중요한 화합물이다. 본 연구에서는 이온성 액체가 담지된 메조포로스 실리카 촉매를 이용하여 dicyclopentadiene 소중합 반응을 통한 TCPD 합성에 관한 연구를 수행하였다. 나노기공의 크기가 다른 대표적인 메조포로스 실리카인 MCM-41과 SBA-15에 이온성 액체(IL)를 함침법을 이용하여 담지하고 소중합 촉매를 제조하였다. 음이온 전구체로 copper(I) chloride (CuCl) 또는 iron(III) chloride (FeCl₃), 양이온 전구체로 triethylamine hydrochloride (TEAC) 또는 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC)를 사용하여 4가지 종류의 IL을 메조포로스 실리카에 담지하였다. 이온성 액체가 담지된 메조기공의 실리카를 사용하였을 때 이온성 액체만 사용하였을 때보다 TCPD 수율과 dicyclopentadiene (DCPD)의 전환율 측면에서 우수하였다. 특히, MCM-41에 루이스 산도가 낮은 CuCl계 이온성 액체를 담지할 때 TCPD 수율이 가장 높았다.

Abstract

Tricyclopentadiene (TCPD) is one of the important precursors for making tetrahydrotricyclopentadiene, which is well known as a next-generation fuel with high energy density. In this study, TCPD was obtained by polymerization reaction of dicyclopentadiene (DCPD) using an ionic liquid (IL) supported mesoporous silica catalysts. ILs were supported to two kinds of mesoporous silica catalysts with different pore sizes such as MCM-41 and SBA-15. Four different ILs were supported to mesoporous silicas using anionic precursors such as CuCl or FeCl₃ and cationic precursors such as triethylamine hydrochloride or 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. We proved that IL supported mesoporous silicas showed better catalytic performance than those of using non-supported pristine IL in the aspect of TCPD yield and DCPD conversion. Among four kinds of IL supported mesoporous silica catalysts, CuCl-based IL supported MCM-41 system showed the highest TCPD yield.

Keywords: dicyclopentadiene, tricyclopentadiene, mesoporous silica, ionic liquid, MCM-41, SBA-15

1. 서 론

우주 항공 기술이 발전하면서 항공기와 미사일과 같이 부피가 제한된 곳에 사용되는 고밀도 에너지연료(high energy density fuels; HEDFs)에 대한 관심이 많아지고 있다[1]. 그중 Tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD)는 높은 밀도(1.08 g/mL)와 체적당 에너지(44.9 MJ/L)를 가지고 있어서 주목을 받고 있다[2]. THTCPD는 Dicyclopentadiene (DCPD)와 Cyclopentadiene (CPD) 간의 고리화 반응으로 만들

어진 TCPD를 수소화 하여 얻을 수 있다[3-6]. 하지만 CPD와 DCPD가 반응할 때 TCPD 뿐만 아니라 Tetracyclopentadiene (TeCPD), Pentacyclopentadiene (PeCPD) 등 소중합화가 동시에 진행되기 때문에 TCPD의 선택도를 높이는 것이 중요하다[4]. Y. Li 등은 TCPD가 생성될 때 *endo*-와 *exo*-DCPD의 형태에 따라 8가지의 다른 이성질체가 생성되는데, 활성화 에너지가 낮은 *endo*형으로 존재하는 DCPD가 주로 반응하여 *endo*-TCPD가 많이 생성된다고 보고하였다[5]. 또한, TCPD로 합성될 때 DCPD에 존재하는 2가지의 이중 결합에 CPD가 결합함에 따라 norbornyl ring에 결합하면 NB형, cyclopentyl ring에 결합하면 CP형으로 구분되며 NB형이 CP형보다 반응성이 빠르기 때문에 NB-*endo*-TCPD가 주로 생성된다고 보고되었다[5]. *endo*-THTCPD는 낮은 유동성을 가지면서 녹는점이 상온보다 높아 고체로 존재하여 HEDF로 사용하지 못한다. HEDF로 사용하기 위해선 이성화반응을 통해 *endo*-THTCPD를 *exo*-THTCPD로 변형시키면 낮은 녹는점 및 유

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced Material Engineering, 275 budae-dong, Cheonan 31080,
Korea
Tel: +82-41-521-9397 e-mail: jhyim@kongju.ac.kr

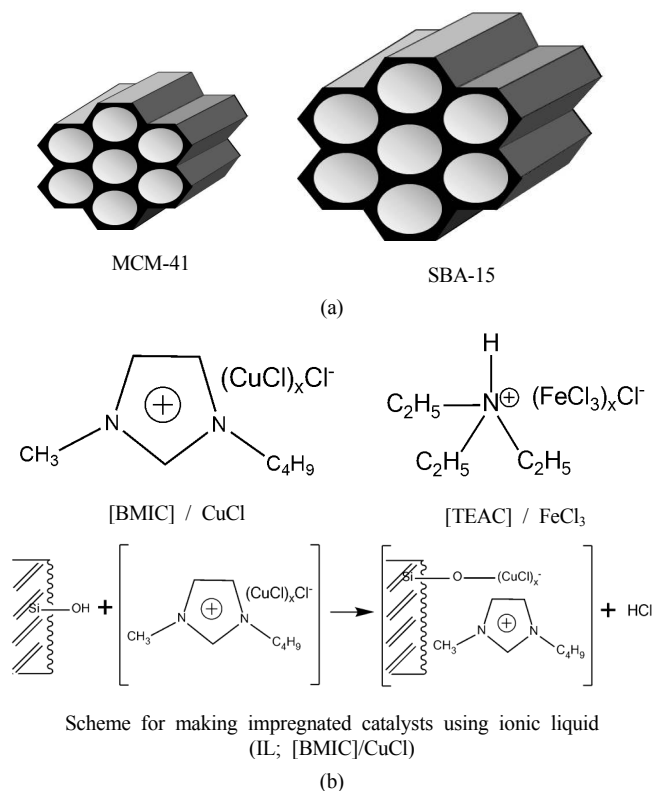


Figure 1. Reagent for making impregnated catalysts in this study, (a) mesoporous silicas and two kind of ionic liquids, (b) preparation scheme of IL supported catalysts.

동성을 가져 고밀도에너지 액체 연료로 사용할 수 있다[1,7-10].

최근 산업 공정에서 녹색 용매로써 이온성 액체(ionic liquid; IL)에 대한 관심이 증가하고 있다[11]. 일반적으로 IL은 이온으로만 구성된 액체를 말하며, 상온에서 액체로 존재하는 거대 양이온과 작은 음이온으로 구성되어 있는 용융염(molten salt)이다. IL은 금속, 유기물, 유기금속에 대한 높은 용해성과 다른 물질에서 찾아볼 수 없는 물리, 화학적 성질을 가지고 있다[12]. Y. Yang 등은 IL의 음이온 전구체 종류에 따른 루이스 산도가 다르다고 보고하였는데 순서는 다음과 같았다; aluminium chloride (AlCl_3) > zinc chloride (ZnCl_2) > iron(III) chloride (FeCl_3) > copper(I) chloride (CuCl)[13]. 또한 S. K. Kim 등은 클로로알루미늄에이트계 IL의 루이스 산도를 양이온 전구체를 이용하여 조절 가능하다고 보고하였으며 순서는 다음과 같았다; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC) < triethylamine hydrochloride (TEAC) < pyridine hydrochloride (PHC)[9]. 따라서 본 연구에서는 TCPD의 선택도가 높은 루이스 산도가 낮은 두 가지 음이온 전구체인 iron(III) chloride (FeCl_3)와 copper(I) chloride (CuCl), 두 가지 양이온 전구체인 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC)와 triethylamine hydrochloride (TEAC)를 사용하여 담지를 위한 IL 전구체로 이용하였다.

IL을 메조기공의 실리카에 담지하여 불균일 촉매를 제조하기 전에 기공크기가 다른 두 가지의 메조기공 실리카인 MCM-41 (비표면적 $950.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 기공 크기 3.67 nm)과 SBA-15 (비표면적 $627.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 기공 크기 6.17 nm)는 보고된 방법으로 제조하였다[14,15]. 메조포로스 실리카에 IL을 담지하는 방법은 M. H. Valkenberg 등이 보고한 방법을 이용하였다[16]. IL이 담지된 실리카는 불균일 촉매로, 생성물과 촉매

의 분리가 용이하며 기상반응에 사용될 수 있다. 실리카에 IL을 담지할 경우 산업적으로 사용되는 IL 시스템에 비해 가격적 측면에서 장점이 있다고 보고된 바 있다[17]. MCM-41에 IL이 담지된 경우 Friedel-Crafts의 아실화 반응[18]이나 SBA-15에 IL이 담지된 경우는 카보네이트 합성[19] 등에 사용되었다. 또한 MCM-41에 AlCl_3 계 IL이 담지하여 *endo*-DCPD의 이성화 반응[20]을 적용한 적은 있지만 아직까지 소중합이 응용한 사례는 없다.

본 연구에서 낮은 루이스 산도를 갖는 [BMIC]/CuCl계 IL과 비교적 높은 루이스 산도를 갖는 [TEAC]/ FeCl_3 계 IL을 이용하여 메조기공을 갖는 실리카(MCM-41, SBA-15)에 담지함으로써 불균일 촉매를 제조하였다(Figure 1). 상기 촉매를 제조할 때 실리카의 종류, IL과 실리카의 담지된 비율, 반응 시간 등 다양한 반응 조건에 따른 TCPD 소중합 반응거동을 조사하여 최적 조건을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 IL이 담지된 촉매 제조

아르곤으로 충전된 글러브 박스에서 IL을 메조기공을 갖는 실리카 MCM-41과 SBA-15에 담지하였다. 문헌에 알려진 절차로 제조된 메조기공을 갖는 MCM-41과 SBA-15를 제조한다[14,15]. 메조포로스 실리카에 물리흡착된 물을 제거하기 위해서 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3 h 동안 소성한 다음 정량하여 글러브 박스에 넣어준다. 실리카에 담지될 IL을 만들기 위한 음이온 전구체는 iron(III) chloride (FeCl_3 , Junsei, Japan), copper(I) chloride (CuCl , Samchun, Korea)를 사용하였으며, 양이온 전구체는 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC, Sigma Aldrich, USA), triethylamine hydrochloride (TEAC, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다. IL은 음이온 전구체와 양이온 전구체를 원하는 몰 비로 정량하여 100 mL 비커에 담고 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 300 rpm에서 완전히 섞여 액체가 될 때까지 교반을 진행한다. 생성된 IL은 필요한 만큼 정량하여 메조기공의 물질을 자석매대를 이용하여 교반하면서 천천히 떨어트려 흡수시킨다. IL이 완전히 흡수된 메조기공의 물질이 IL이 담지된 촉매이며, 필요한 만큼 정량하여 사용한다. IL 내에 음이온 전구체의 조성을 나타내는 산도인 x 의 계산방법은 다음과 같다[10]. Figure 1(a)에 본 연구에서 사용된 메조포로스 실리카와 IL 촉매들을 나타내었다.

$$x = n \text{ (mol of anion precursors)} / [n \text{ (mol of anion precursors)} + m \text{ (mol of cation precursors)}].$$

2.2. 소중합 반응

100 mL의 고압 반응기 내부를 질소분위기로 치환시킨다. 4 Å molecular sieve를 이용하여 수분을 제거한 DCPD (98.1%)와 아르곤 분위기의 글러브박스 안에서 제조된 원하는 양의 촉매를 고압 반응기에 넣어준다. 반응기의 온도를 올리면서 반응 압력은 9 bar, 교반 속도는 500 rpm으로 맞춘 후 정해진 온도에 도달하면 반응이 시작하였다. 반응 개시 후 20 h이 경과하여 얻은 생성물은 톨루엔에 희석 후 실리카 젤과 클레이를 이용해 걸러주고 IL 촉매를 제거한 다음 gas chromatography (GC, 영인과학, YL 6500)을 이용해 분석하였다. GC의 컬럼은 CP-Sil5 (Capillary $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ } \mu\text{m} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$)이며 검출기는 flame ionization detector (FID)를 사용하였다. GC chromatogram 신호는 면적 백분율로부터 계산하여 각각의 조건하에서 생성된 생성물의 함량을 분석하여 다음 계산방법으로 전환율을 계산하였다.

Table 1. Comparison of Homogeneous Catalysts and Heterogeneous Catalysts in the Terms of DCPD Oligomerization Under Various Experimental Conditions⁽¹⁾

Supporting Material	Ionic-liquid	DCPD (%)	TCPD (%)	TeCPD (%)	Oligomer (%)	Conversion (%)
None	[BMIC] / CuCl ⁽²⁾	32.0	42.9	23.5	1.6	67.4
	[TEAC] / FeCl ₃ ⁽³⁾	15.5	44.6	26.0	13.9	84.0
MCM-41 ⁽⁴⁾	[BMIC] / CuCl	15.6	51.8	22.6	10.0	84.1
	[TEAC] / FeCl ₃	14.5	46.7	27.2	11.7	85.2

⁽¹⁾Reaction condition : reaction temperature = 160 °C, time = 20 hrs, rpm = 500, pressure = 9 bar

⁽²⁾Reaction condition : catalyst contents of CuCl = 20 wt%, ionic-liquid mole fraction x = 0.67

⁽³⁾Reaction condition : catalyst contents of FeCl₃ = 10 wt%, ionic-liquid mole fraction x = 0.67

⁽⁴⁾Reaction condition : catalyst contents of the supported = 10 wt%, IL/MCM-41 = 100%, ionic-liquid mole fraction x = 0.67

Table 2. The Effect of Reaction IL/Support Ratio on Product Distribution and DCPD Conversion in the CPD/DCPD Oligomerization with Various IL Catalysts and Supporting Materials⁽¹⁾

supporting materials	Ionic-Liquid	IL/support (%)	DCPD (%)	TCPD (%)	TeCPD (%)	Oligomer (%)	Conversion (%)
MCM-41	[BMIC] / CuCl	100	15.6	51.8	22.6	10.0	84.1
		200	15.2	61.8	20.4	2.6	84.5
	[TEAC] / FeCl ₃	100	14.5	46.7	27.2	11.7	85.2
		200	11.1	39.8	27.5	21.6	88.7
SBA-15	[BMIC] / CuCl	100	15.8	58.2	21.6	4.4	83.9
		200	14.8	60.4	18.5	6.3	84.9
	[TEAC] / FeCl ₃	100	14.5	46.3	24.0	15.2	85.2
		200	11.8	42.0	25.1	21.1	88.0

⁽¹⁾ Reaction condition : reaction temperature = 160 °C, time = 20 hrs, rpm = 500, pressure = 9 bar, catalyst contents of the supported = 10 wt%, ionic-liquid mole fraction x = 0.67

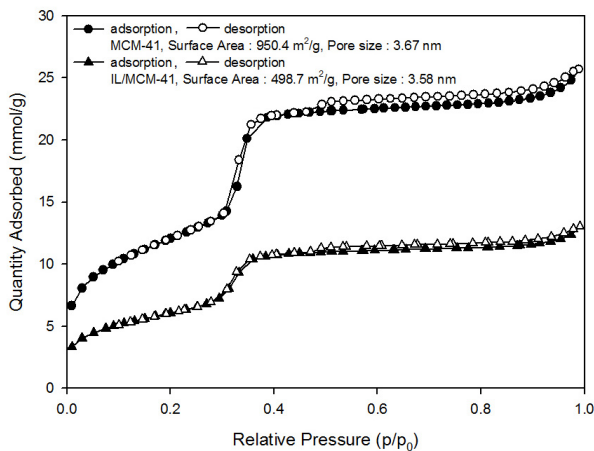


Figure 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the catalysts (closed symbols : adsorption, open symbols : desorption, Impregnated catalyst; IL = [BMIC]/CuCl, x = 0.67, IL/MCM-41 = 100%).

$$\text{Conversion of DCPD} = [1 - (\text{Concentration of residual DCPD} / \text{Concentration of initial DCPD})] \times 100$$

3. 결과 및 고찰

메조포로스 실리카에 이온성 액체촉매를 담지하는 다양한 방법이 알려져 있으며[16,17], 크게 다음의 (i) 함침법, (ii) 그래프트법의 두

가지 방법으로 나눌 수 있다. 함침법은 제조된 이온성 액체 촉매를 직접 담체의 미세세공에 침투시켜 기공 벽에 존재하는 Si-OH기와 이온성 액체 촉매가 Figure 1(b)에 나타난 scheme으로 담지되는 방법이다. 그래프트 방법은 두 단계로 구성된다. 첫 번째 단계는 IL을 구성하는 양이온성 전구체 또는 음이온성 전구체를 기공 벽에 존재하는 Si-OH기와 공유결합으로 고정화시킨다. 두 번째 단계로는 IL을 구성하는 상대 전구체를 첫 번째 단계에서 제조된 담체에 침투시켜 메조포로스 기공 내부에서 *in-situ*로 IL이 생성되도록 하는 방법이다. 본 연구에서는 두 단계로 진행되는 그래프트 방법에 비해 제조절차가 단순한 함침법으로 이온성 액체 담지 촉매를 제조하였다. 제조된 대표적인 이온성 담지촉매인 [BMIC-CuCl]/MCM-41의 흡착등온곡선을 Figure 2에 나타냈다. 예상한 바와 같이 비표면적이 메조포로스 실리카에 이온성 액체가 담지 됨에 따라 950.4 m²/g에서 498.7 m²/g으로 감소하였다. 기공의 크기는 약간 감소하는 경향이였다. 또한 MCM-41의 hexagonal 기공구조는 P/P₀ = 0.3-0.4 부근에서 흡착등온선의 hysteresis가 나타나는데, 담지된 MCM-41에서도 이러한 경향을 보이는 것으로 보아 같은 기공구조를 유지하고 있음을 알 수 있다[21].

균일 촉매와 불균일 촉매의 DCPD 소중합 거동을 비교하기 위한 결과를 Table 1에 나타내었다. 모든 조건은 반응온도가 150 °C, 교반속도는 500 rpm에서 20 h 동안 진행하였다. 사용된 IL 촉매의 음이온/양이온 전구체의 몰 비(x)를 0.67로 고정하였다. MCM-41에 IL이 담지된 촉매는 TCPD 수율, 전환율 측면에서 균일계 IL 촉매 반응보다 우수하였다. 특히 CuCl계 IL이 담지된 MCM-41 촉매는 51.8%로 높은 TCPD 수율을 나타냈다. 이것은 이전 문헌[10]에 보고된 바와 같이 음

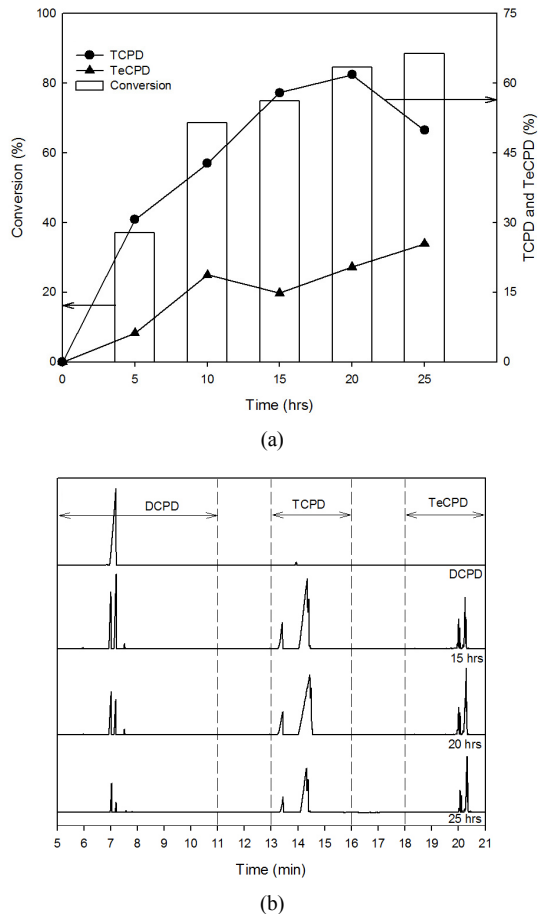


Figure 3. The effect of reaction time (a) product distribution and DCPD conversion, (b) GC graph (IL = [TEAC]/CuCl, $x = 0.67$, IL/MCM-41 = 100%).

이온 전구체의 루이스 산도가 FeCl_3 보다 CuCl가 더 낮기 때문에 TeCPD와 oligomer로의 진행이 억제된 것이라 생각된다. FeCl_3 계 IL의 음이온 전구체로 사용하였을 때, TCPD 수율은 낮은 반면 전환율이 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 FeCl_3 계 IL 사용 시 TCPD 합성에서 원하지 않는 부산물인 TeCPD와 oligomer의 수율이 증가했기 때문이다.

기공 크기가 다른 두 가지의 메조기공 실리카인 MCM-41과 SBA-15에 CuCl계 IL, FeCl_3 계 IL을 함량을 다르게 하여 제조하고 효과를 살펴보았다(Table 2). 기공이 작은 MCM-41에 IL이 담지 될 경우 SBA-15 보다 기공 속에 IL이 밀집되어 담지 될 것으로 예상된다. 상대적으로 작은 기공에서 DCPD와 IL 촉매가 효과적으로 반응하여 DCPD의 전환율이 증가되었다고 판단된다. 실리카 무계대비 IL을 100%에서 200%로 함량을 증가시킬 때 CuCl계 IL 사용 시 TCPD의 수율 및 DCPD의 전환율이 증가하지만 FeCl_3 계 IL 사용 시 감소한다. TCPD 수율 측면에서는 루이스 산도가 낮은 CuCl계 IL 촉매가 우수하기 때문에 소중합에는 IL의 루이스 산도가 낮은 것이 적합하고 볼 수 있다. x 가 0.67인 CuCl계 IL을 MCM-41에 200% 담지하였을 때 TCPD 수율 측면에서 가장 우수하였다(TCPD 수율~61.8%).

TCPD 수율 측면에서 가장 우수하였던 CuCl계 IL을 MCM-41에 담지한 촉매를 사용해 최적 반응 시간을 알아보았다(Figure 3). Figure 3(a)를 보면 반응 시간이 증가함에 따라서 DCPD의 전환율도 같이 증가한다. 하지만 TCPD의 수율은 20 h일 때 가장 높고 그 이후엔 수율

이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응시간이 증가할수록 생성물의 소중합화가 TeCPD 이상으로 진행되기 때문이다. Figure 3(b)에서 관찰되듯이 시간이 지날수록 DCPD의 피크가 작아지면서 TCPD의 피크, TeCPD의 피크가 커지는 것을 볼 수 있다. 반응시간이 25 h의 생성물 곡선을 살펴보면 DCPD의 피크의 크기가 매우 작고, 그래프에서 나타내지 못한 oligomer쪽으로 많이 전환되었다. 이상의 결과로부터 DCPD 소중합 촉매로는 담지된 IL의 루이스 산도가 낮고, 비교적 기공의 크기가 작은 MCM-41을 사용한 촉매가 적합하였다. 상기 촉매를 적용할 경우 TCPD의 수율이 높으면서 부반응이 적게 일어나 DCPD 소중합에 가장 적합하였다.

4. 결 론

기공 크기가 다른 두 가지 메조기공 실리카 MCM-41과 SBA-15에 IL을 담지한 촉매를 이용하여 소중합 반응을 수행한 결과, 균일계 IL 촉매보다 반응능이 우수하였다. 루이스 산점이 낮은 CuCl계 IL을 담지촉매의 전구체로 사용하면 TCPD의 수율이 높으며 부반응을 최소화할 수 있었다. 또한 기공의 크기가 작은 MCM-41에 IL을 담지할 경우, IL이 기공 속에 밀집되어 있어 DCPD 소중합 반응을 효과적으로 일어나게 하였다. 기공의 사이즈가 작은 MCM-41에 x 가 0.67인 CuCl계 IL을 200% 담지한 촉매를 이용해 20 h 동안 반응할 때, 높은 전환율(84.5%)과 TCPD 수율(61.8%)을 얻을 수 있었다.

감 사

This work was supported by the research grant of the Kongju National University in 2015.

References

- H. S. Chung, C. S. H. Chen, R. A. Kremer, and J. R. Boulton, Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels, *Energy Fuels*, **13**, 641-649 (1999).
- T. Edward, Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903-200, *J. Propul. Power*, **19**, 1089-1107 (2003).
- Z. Xiong, Z. Mi, and X. Zhang, Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **85**, 89-97 (2005).
- I. Palmová, J. Kose, J. Schöngut, M. Marek, and K. Štěpánek, Experimental and modeling studies of oligomerization and copolymerization of dicyclopentadiene, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 927-935 (2001).
- Y. Li, J.-J. Zou, X. Zhang, L. Wang, and Z. Mi, Product distribution of tricyclopentadiene from cycloaddition of dicyclopentadiene and cyclopentadiene: A theoretical and experimental study, *Fuel*, **89**, 2522-2527 (2010).
- L. G. Cannell, High density fuels, US Patent 4,059,644 (1977).
- M. Y. Huang, J. C. Wu, F. S. Shieu, and J. J. Lin, Isomerization of exo-tetrahydrodicyclopentadiene to adamantane using an acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid, *Catal. Commun.*, **10**, 1747-1751 (2009).
- J. Kim, J.-Y. Kim, E. Park, J. Han, T. S. Kwon, Y.-K. Park, and J.-K. Jeon, Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over

- Y zeolite catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(1), 66-71 (2014).
9. S.-G. Kim, J. Han, J.-K. Jeon, and J.-H. Yim, Ionic liquid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using various chloroaluminate complexes, *Fuel*, **137**, 109-114 (2014).
 10. D. H. Kim, J.-S. Han, J.-K. Jeon, and J.-H. Yim, A study on the reaction pathway of isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using ionic liquid catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **26**(3), 366-371 (2015).
 11. J. S. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **214**, 11-17 (2004).
 12. H. J. Lee, J. S. Lee, and H. S. Kim, Applications of ionic liquids: the state of arts, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 129-136 (2010).
 13. Y.-L. Yang and Y. Kou, Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe, *Chem. Comm.*, 226-227 (2004).
 14. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, A New family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
 15. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036 (1998).
 16. M. H. Valkenberg, C. deCastro, and W. F. Hölderich, Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials, *Top. Catal.*, **14**, 139-144 (2001).
 17. C. P. Mehnert, Supported ionic liquid catalysis, *Chem. Eur. J.*, **11**, 50-59 (2005).
 18. M. H. Valkenberg, C. deCastro, and W. F. Hölderich, Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids, *Appl. Catal. A.*, **215**, 185-190 (2001).
 19. W. Cheng, X. Chen, J. Sun, J. Wang, and S. Zhang, SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO₂ with epoxides, *Catal. Today*, **200**, 117-124 (2013).
 20. W. Cheng, X. Chen, J. Sun, J. Wang, and S. Zhang, SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO₂ with epoxides, *Catal. Today*, **200**, 117-124 (2013).
 21. M.-Y. Huang, J.-C. Wu, F.-S. Shieu, and J.-J. Lin, Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **315**, 69-75 (2010).
 22. K.-Y. Kwak, M.-S. Kim, D.-W. Lee, Y.-H. Cho, J. S. Han, T. S. Kwon, and K.-Y. Lee, Synthesis of cyclopentadiene trimer (tricyclopentadiene) over zeolites and Al-MCM-41: The effects of pore size and acidity, *Fuel*, **137**, 230-236 (2014).