

알루미늄클로라이드 촉매를 이용한 Tricyclopentadiene 유도체의 이성화 반응 연구(I)

주현혜* · 주형욱* · 박창선* · 한정식**†

A Study on the isomerization reactions of Tricyclopentadiene Derivatives using aluminum chloride($AlCl_3$) catalyst(I)

Hyunhye Joo* · Hyeong Uk Joo* · Chang-Sun Park* · Jeong-Sik Han**†

ABSTRACT

Tetrahydrotricyclopentadiene(below THTCPD) isomer is a good candidate for the high performance liquid fuel component because of high density and heat of combustion value. But it has bad fluidity. The object of this study was to find out the optimal reaction condition to improve the fluidity of THTCPD because initial reactant is solid state, So we have carried out isomerization reactions using aluminum chloride catalyst under varying the reaction condition such as reaction temperature and reaction solvents.

The results showed that when using aluminum chloride catalyst, isomerization reaction was more active in dichloromethane(methylene chloride: MC), 1,2-dichloroethane(ethylene chloride: EC) and chloroform than n-hexane and toluene and was effected by reaction temperature.

초 록

Tetrahydrotricyclopentadiene(이하 THTCPD)의 이성질체는 높은 밀도와 높은 발열량을 가지고 있어 고성능 액체 연료의 주요성분으로 활용이 가능하다. 본 연구에서는 상온에서 고체상태로 유동성이 좋지 않은 THTCPD를 흐름성이 우수한 액체상태 특성을 가질 수 있게 할 수 있는 최적의 반응조건을 찾는 것이다. THTCPD의 이성화 반응은 반응온도 변화와 반응용매의 영향 등의 다양한 반응조건을 통해 살펴보았다. 알루미늄클로라이드 촉매를 사용하여 실험한 결과 사용한 반응용매 중 Dichloromethane(Methylene Chloride: MC), 1,2-Dichloroethane(Ethylene Chloride: EC), Chloroform 이 n-Hexane, Toluene보다 이성화 반응에서 우수한 특성을 나타내었으며, 반응온도도 이성화반응에 영향을 크게 미치는 것을 알 수 있었다.

Key Words: THTCPD(Tetrahydrotricyclopentadiene), Liquid Propellant(액체 추진제), $AlCl_3$ (염화알루미늄), Isomerization Reaction(이성화반응)

1. 서 론

원유처리 부산물로부터 얻을 수 있는 dicyclopentadiene(DCPD)은 국내 생산 가능량이 약 10만톤에 이르고 있으나 대부분이 일반 석유 수지제품의 원료로 사용되고 있다. 이들 물질을 가장 효율적으로 이용하는 방법은 적절한 형태로 변형시켜 고부가가치의 고에너지 물질에 적용하는 것이다[1].

본 연구에서는 DCPD를 이용하여 고에너지 물질의 원료물질 제조에 활용하였다[2]. 아래의 Fig.1와 같이 TCPD(Tricyclopentadiene)는 DCPD의 cracking과 condensation 반응에 의한 trimerization 반응에 의해 제조된다. 이렇게 제조된 TCPD의 수소화 과정을 거치면 화학적 안정한 포화탄화수소형태로 전환되나, 생성된 tetrahydrotricyclopentadiene(THTCPD)은 상온에서 고체로 존재하여 연료로의 이용가능성을 증가시키기 위하여 점도와 같은 유동성을 향상시킬 수 있는 이성화 반응조건을 확립해야한다. 본 연구에서는 Pd/alumina 촉매를 이용하여 수소화 반응을 거쳐서 얻어진 THTCPD를 활용하기 위한 이성화 반응에 미치는 주요인자인 반응온도와 반응용매의 영향을 파악하고자 하였다.

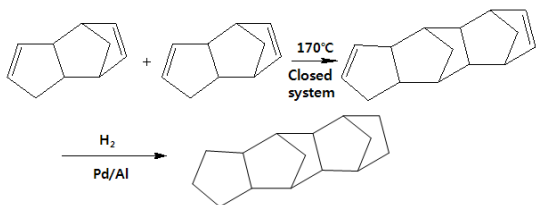


Fig. 1 THTCPD Synthesis Reaction

2. 실험 및 분석

이성화 반응은 Table 1.과 같이 $AlCl_3$ 촉매에 반응물은 THTCPD, 용매로는 MC, EC,

Chloroform, n-Hexane, Toluene을 사용하였다. 반응장치는 500ml Pyrex 재질의 2구 플라스크에 환류냉각장치를 연결하고 일정한 온도가 유지되는 Oil bath에 담근 후 질소분위기하에 magnetic stirrer로 교반하면서 3시간동안 반응을 실시하였다. 반응이 종결되면 1M의 NaOH 수용액을 이용하여 반응액을 중화시킨 뒤 NaCl로 washing[3]한 후 $NaSO_4$ 로 건조시키고 여과한 다음, 여액을 Rotary evaporator를 사용하여 용매를 제거하여 반응결과물을 획득하였다.

얻어진 반응결과물의 분석은 FID detector와 HP-1 column이 장착된 Agilent사의 6890N 모델을 사용하였으며, 생성물에 Internal standard로 Toluene을 첨가하였다. 획득한 chromatogram peak는 면적 백분율로부터 계산하여 각각 반응 조건하의 전환률과 수율을 얻었다.

Table 1. Reaction conditions of Isomerization Reaction

	THTCPD	Solvent*	Catalyst
g	10	30	3
Mwt	202.34	-	133.34
mol	0.049	-	0.0225

* Solvents : Dichloromethane(Methylene Chloride: MC), 1,2-Dichloroethane(Ethylene Chloride: EC), Chloroform, n-Hexane, Toluene.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 상온

Fig 2.는 상온에서 THTCPD의 이성화 전·후를 GC로 측정한 Spectrum이다. 반응완료 후 생성물의 육안 확인시 사용한 5종류의 용매 중 EC, MC, Chloroform은 좋은 흐름성을 가지는 액체로 존재하는 반면 Toluene 및 n-Hexane에서 얻어진 생성물은 고상으로 존재하였다. 이 결과물의 GC data를 보면 이성화 전 THTCPD main peak(a)가 20.0X에 존재하였으나 EC(b), MC(c), Chloroform(d) 용매에서 이성화한 반응물의 경우 19.5와 19.8로 이동하여 20.0X peak가 상대적으로 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 육안 결과와 같이 Toluene(e)

* (주) 풍산 기술연구소

** 국방과학연구소

† 교신저자, E-mail: tw1986@hanafos.com

과 n-Hexane(f)에 비해 이성화 반응이 우수함을 확인할 수 있으며, 그 전환 비율은 아래 Fig. 4에 나타내었다. EC, MC, Chloroform은 전환 비율이 90%이상인 반면 Toluene, n-Hexane은 0에 가까움을 확인할 수 있다.

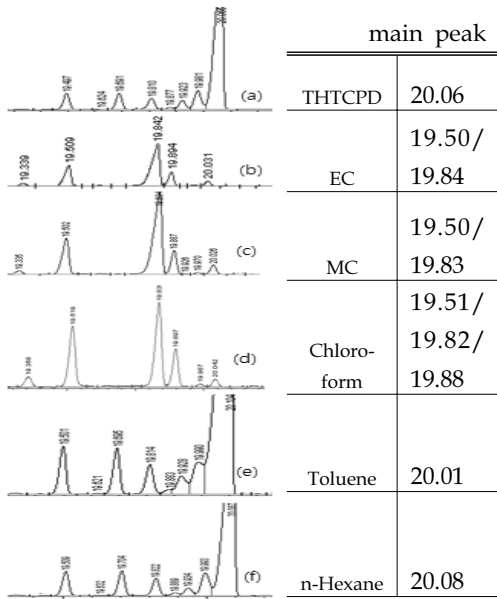


Fig. 2 GC spectrum of THTCPD at room temperature (20°C); (a) reactant, (b)~(f) product

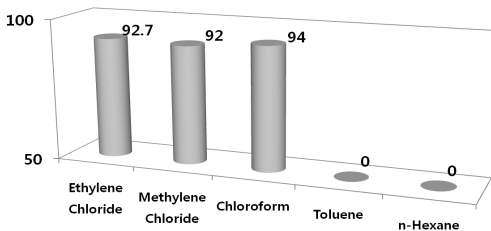


Fig. 3 Effect of solvent on the isomerization reaction of THTCPD : 20°C.

3.2 고온

Fig. 4는 고온에서 THTCPD의 이성화 전·후를 GC로 측정한 Spectrum이다. 상온과 유사하게 EC, MC, Chloroform에서의 반응이 가장 우수하였으며, Fig. 2와 비교하였을 때 Chloroform은 반응온도변화에 의한 반응생성물의변화가 거의 없으나, MC와 EC는 19.5 peak 외의 이성질

체로도 많이 전환되었음을 확인할 수 있었다. 전체적인 반응 수율은 상온에서보다 다소 저하됨을 알 수 있었다.

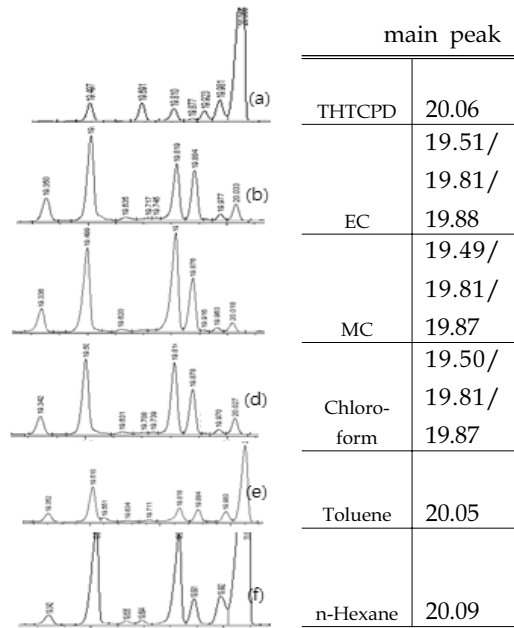


Fig. 4 GC spectrum of THTCPD at high temperature(40~100°C); (a) reactant, (b) 40°C, (c) 80°C, (d) 60°C, (e) 100°C (f) 70°C

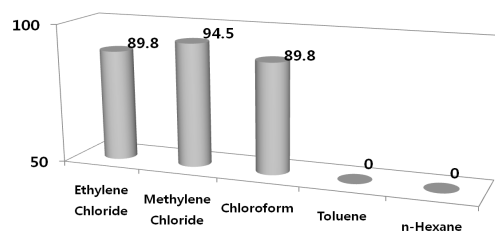


Fig. 5 Effect of solvent on the isomerization reaction of THTCPD

3.3 저온

저온에서 이성화 반응은 상온·고온에 비해 전환률이 전체적으로 낮은 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있다. 반응물의 20.0X peak가 EC와 MC를 제외한 3가지 용매 상에서 전환되지 않았으며, Fig. 7에서 보듯이 MC도 상·고온에 비해 낮은 비율로 전환되었음을 확인할 수 있었다.

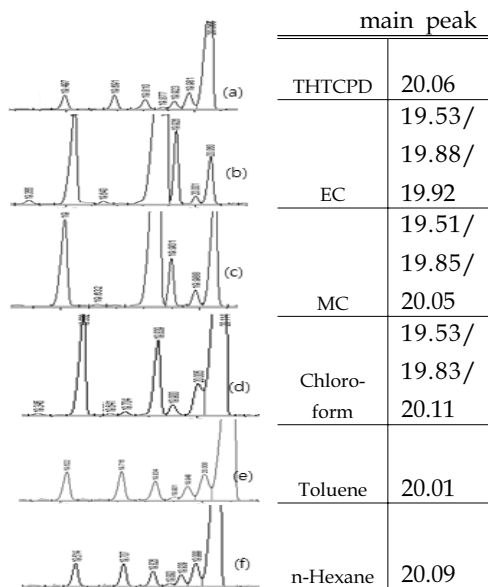


Fig. 6 GC data about each solvent at Low T reaction ; 0°C ; a, reactant ; b, c, d, e, f, product for each solvent after 3 hours.

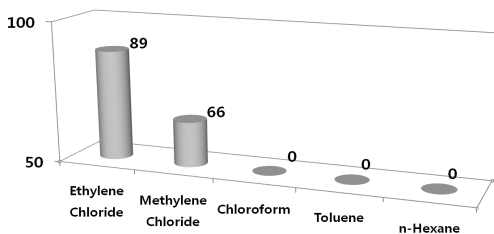


Fig. 7 Effect of solvent on the isomerization reaction of THTCPD : 0°C.

저온임에도 불구하고 EC용매에서 이성화 반응은 상·고온과 비슷한 비율로 진행되었으며 반응물질의 점도에 비해 확연히 작은 점도를 가짐을 확인할 수 있었다.

이상과 같이 THTCPD의 이성화반응에 의한 점도변화의 원인은 다음과 같은 반응 메커니즘을 추론근거로 THTCPD의 단위분자간 결정성 결여에 기인한다고 볼 수 있다.

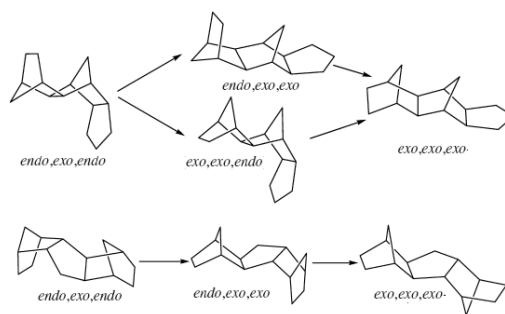


Fig. 8 Possible isomers of THTCPD,

4. 결 론

THTCPD 이성질체의 이성화 반응은 반응용매의 종류와 반응온도에 영향을 많이 받으며, toluene이나 n-hexane과 같이 비극성용매보다는 EC, MC, Chloroform과 같이 염소기를 가진 극성용매에서 반응성이 뛰어나며 전환률을 기준으로 고온보다는 상온에서의 반응이 보다 효과적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 정병훈, 한정식, "Norbornadiene의 이량화반응에 의한 다중고리 탄화수소화합물의 제조," 한국추진공학회 제 29회 추계학술대회 논문집, 2007, pp.190-193
2. Enhui Xing, Xiangwen Zhang, Li Wang, Zhentao Mi, "Molecular dimensions of tetrahydrodicyclopentadiene isomers and shape selectivity of zeolitic catalysts," ELSEVIER, Catalysis Communication, 2005, Vol. 6, pp.737-741
3. Lei Wang, Xiangwen Zhang, Ji-Jun Zou, Honh Han, Yunhua Li, Li Wang, "Acid-Catalyzed Isomerization of Tetrahydrotricyclopentadiene : Synthesis of High-energy-Density Liquid Fuel," American Chemical Society, Energy & Fuels, 2009, Vol. 23, pp.2383-2388