

研究論文

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2012.16.2.017>알루미늄클로라이드 촉매를 이용한 Tricyclopentadiene
유도체의 이성화 반응 연구(I)

주현혜* · 권태수* · 박창선** · 한정식***†

A Study on the Isomerization Reactions of Tricyclopentadiene
Derivatives Using Aluminum Chloride($AlCl_3$) Catalyst(I)

Hyunhye Joo* · Tae Soo Kwon* · Chang-Sun Park** · Jeong-Sik Han***†

ABSTRACT

Tetrahydrotricyclopentadiene(below THTCPD) isomer is a good candidate materials for the high performance liquid fuel component because of its high density and heat of combustion value. The object of this study was to find out the proper reaction condition to improve the fluidity of THTCPD which is solid state at room temperature. Therefore, we have carried out isomerization reactions using aluminum chloride in the varying reaction condition such as reaction temperature and solvents. The results showed that when using aluminum chloride catalyst, THTCPD isomerization reaction was more active in the polar halogenated reaction media such as dichloromethane(methylene chloride: MC), 1,2-dichloroethane(ethylene chloride: EC) and chloroform than in non-polar hydrocarbon media such as n-Hexane and toluene and was effected by reaction temperature variation.

초 록

Tetrahydrotricyclopentadiene(이하 THTCPD)의 이성질체는 높은 밀도와 높은 발열량을 가지고 있어 고성능 액체 연료의 주요 성분물질로 활용이 가능하다. 본 연구에서는 상온에서 고체 상태로 유동성이 좋지 않은 THTCPD를 유동성이 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 THTCPD 이성화 반응을 실험한 결과 Dichloromethane(Methylene Chloride: MC), 1,2-Dichloroethane(Ethylene Chloride: EC), Chloroform과 같은 할로겐 함유 극성용매가 n-Hexane, Toluene과 같은 비극성 탄화수소형 용매보다 이성화 반응에서 우수한 특성을 나타내었으며, 반응온도의 변화도 이성화반응에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

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

접수일 2011. 6. 15, 수정완료일 2012. 3. 8, 게재확정일 2012. 3. 15

* 정회원, (주)풍산 기술연구원 연구1실 기술4팀

** 종신회원, (주)풍산 기술연구원 연구1실

*** 정회원, 국방과학연구소 1기술연구본부 5부

† 교신저자, E-mail: jshan@add.re.kr

[이 논문은 한국추진공학회 2010년도 추계학술대회(2010. 11. 25-26, 제주 샤인빌리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임]

1. 서 론

원유정제 처리 후 생성된 부산물로부터 얻을 수 있는 Dicyclopentadiene(DCPD)는 국내 생산

가능량이 약 10여만 톤 이상에 이르고 있으나 대부분이 일반 석유수지 제품의 원료로 사용되고 있다. 이들 물질을 가장 효율적으로 이용하는 방법 중에 하나는 이를 적절한 형태로 변형시키고 부가가치의 고에너지 물질에 적용하는 것이다 [1].

본 연구에서는 C5 유분에서 정제 분리된 DCPD를 원료로하여 본 연구의 대상물질인 Tricyclopentadiene(TCPD)와 같은 고에너지 물질의 제조의 원료물질로 활용하였다[2]. TCPD를 기초로한 합성된 연료는 기존 액체 연료와 비교하여 고밀도/고에너지로 단위부피당 발열량이 큰 특징을 가지고 있어 성능 향상을 기대할 수 있다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 고에너지 물질로 이용가능성이 높은 TCPD의 제조반응은 DCPD의 열분해에 의해서 생성된 Cyclopentadiene(CPD)과 미분해된 DCPD와의 Diels-Alder addition 반응에 의해서 제조된다.

이렇게 제조된 TCPD를 촉매 존재 하에 수소화 반응시키면, 화합물 자체의 구조적 변화 없이 화학적으로 안정한 THTCPD(Tetrahydrotricyclopentadiene)인 다중고리형 포화탄화수소 형태로 전환된다. 그러나 생성된 THTCPD는 상온에서 고체로 존재하여 액체연료로 사용하기에는 운반을 위한 연료의 끌어 올림, 이송, 분무 및 연소 측면에서 점도가 너무 높아 실제로 이용하는데 커다란 문제가 있으므로 이와 같은 문제점을 해결하여 액체 연료의 다양한 측면에서의 이용가능성을 증가시키기 위해서는 THTCPD의 유동성을 향상시킬 수 있는 방법 즉, 상온에서의 점도를 낮출 수 있는 방법의 개발이 필요하며, 이에 적합한 방법 중에 하나인 이성화 반응 조건에 대한 연구가 절대적으로 소요된다. 이와 같은 필요성으로 인

하여 본 연구에서는 Pd/alumina 촉매를 이용한 TCPD의 수소화 반응을 통해 얻어진 THTCPD에 대해 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$)촉매를 이용한 이성화 반응에 미치는 여러 가지 주요인자 중 반응온도의 변화와 반응용매의 변화에 따른 생성물의 영향에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 실험 및 분석

본 연구의 대상인 THTCPD의 이성화 반응은 분말형태의 무수 알루미늄 클로라이드 (anhydrous $AlCl_3$)를 촉매로 사용하고, 용매로는 시약급 MC, EC, chloroform, n-Hexane 그리고 toluene을 사용하였다. 반응장치는 500 ml pyrex 재질의 2구 플라스크에 환류냉각장치를 연결하고, 일정한 온도가 유지되는 oil bath 또는 ice bath에 담근 후 질소분위기 하에서 magnetic stirrer로 교반하면서 3시간동안 반응을 실시하였다. 반응이 완결되면 1 M-NaOH 수용액을 이용하여 반응액을 중화시킨 뒤, 유기층을 분리하고 수용액층을 해당 용매로 추출한 다음, 전체 유기층을 포화 NaCl로 씻어내고 무수 Na_2SO_4 로 잔여 수분을 제거시키고 이를 여과한 다음, 여액을 Rotary evaporator를 사용하여 감압 하에 용매를 제거하고 잔유물에 포함된 미량의 용매를 진공 펌프를 이용하여 완전히 제거한 다음 반응결과물을 획득하였다(Table 1 참조).

얻어진 반응결과물의 성분 분석은 Flame Ionization Detector와 HP-1 column이 장착된 Agilent사의 6890 N 모델을 사용하였으며, 생성

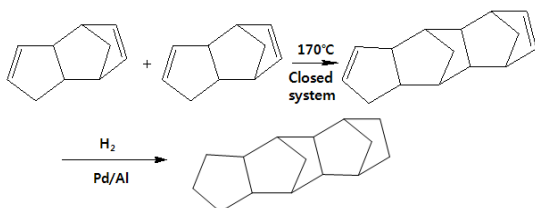


Fig. 1 THTCPD synthesis reaction

Table 1. Isomerization reaction conditions

	THTCPD	Solvent*	Catalyst
사용량(g)	10	30	3
MW	202.34	-	133.34
mol	0.049	-	0.0225

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

물에 Internal standard로 Toluene을 첨가하여 분석하였다. GC(Gas Chromatography)분석에서 얻어진 chromatogram 신호는 면적 백분율로부터 계산하여 각각 반응조건하에서의 전환율을 얻었다. 또한 반응물 및 생성물의 점도 측정에는 동점도 측정 방법을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 상온 반응

Figure 2는 상온(~20°C)에서 용매의 종류에 따른 THTCPD의 이성화반응 전·후에 얻어진 시료를 Gas Chromatography로 분석한 비교 자료이다. 반응 완료 후 생성물을 육안으로 확인한 결과, 사용한 5종류의 용매 중 EC, MC, chloroform을 사용하였을 때는 생성물이 좋은 흐름성을 가지는 액체로 존재하는 반면, toluene 및 n-Hexane을 사용하였을 때 얻어진 생성물은 반응 원료와 동일하게 고체 상태로 존재하였다.

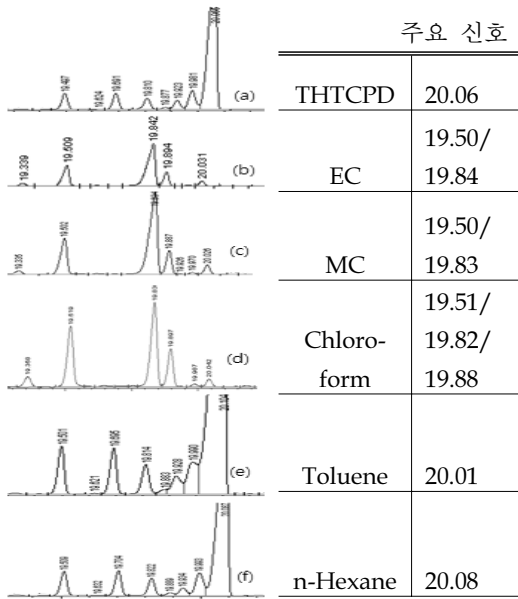


Fig. 2 GC spectrum of THTCPD at room temperature (20°C); (a) reactant, (b) EC solvent, (c) MC solvent, (d) chloroform solvent, (e) toluene solvent, (f) n-Hexane solvent product

각 반응 결과물의 GC결과를 분석해보면 이성화된 THTCPD의 주요 신호(main peak)(a)가 머무름 시간(retention time) 20.0분대에 존재하였으나 EC(b), MC(c), chloroform(d) 용매를 사용한 이성화 반응물의 경우에는 주요 신호(a)가 19.5 분대와 19.8분대로 이동하여 20.0분대의 신호가 상대적으로 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 변화 및 물성 상태(phase state) 변화 원인은 고체상태의 원료물질에 포함된 이성질체는 retention time 20분대에 대부분 존재하였지만, 알루미늄 클로라이드(AlCl₃)촉매를 사용하는 이성화 반응에 의하여 다른 이성질체, 즉 유동성이 우수한 이성질체로 변환되어 액상으로 존재하는 것으로 추측된다.

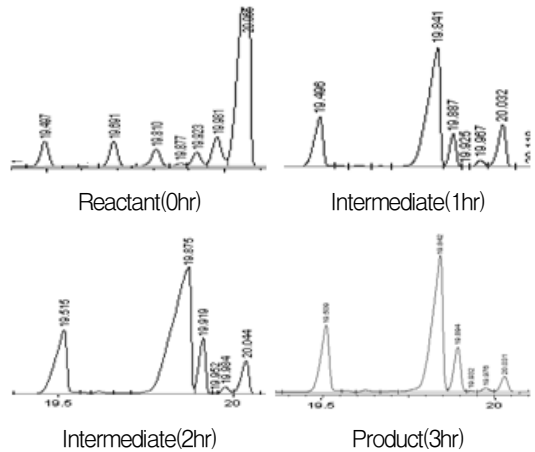


Fig. 3 Isomerization reaction at some times intervals (EC solvent, RT)

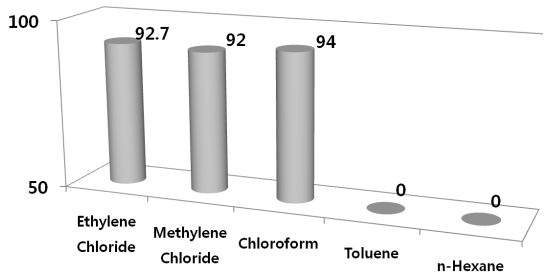


Fig. 4 Conversion ratio of the THTCPD isomerization reaction in the selected solvents at room temperature

반응 진행 경과 1시간과 2시간대의 반응물 시료분석 결과는 이와 같은 이성질화 과정을 보여 주는 것으로 대표적으로 Fig. 3에 나타내었다. 여기에 나타난 결과를 분석하면 반응 시간이 경과할수록 원료 물질의 주성분인 주요 신호가 retention time이 줄어드는 전혀 다른 신호로 이동하는 모습을 관찰할 수 있었다. 반응시간 한 시간 이내에 반응물의 많은 양이 전환되는 것을 알 수 있었으며, 2시간과 3시간 이후의 전환정도의 변화가 관찰되지 않은 것으로 보아 3시간 이후에는 반응에 의한 변화가 거의 없어 반응이 완료된 것으로 판단되었다. EC, MC, chloroform을 이성화반응 용매로 사용하였을 때, toluene, n-Hexane에 비해 이성화 반응이 우수함을 확인할 수 있었으며 그 전환율은 Fig. 4에 나타내었다. EC, MC, chloroform을 사용하였을 때의 이성화 전환율이 90%이상인 반면, 같은 조건에서 toluene, n-Hexane을 반응 용매로 사용하였을 때는 전환율이 거의 영(0)으로 현격한 반응성의 차이를 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 반응이 완결된 결과물의 얻어진 생성물의 무게로부터 계산된 전환율은 EC용매의 경우 92.7%, MC 92%, chloroform이 94%였으며, 이 수치에는 실험적 손실을 포함하고 있다.

3.2 고온 반응

일반적으로 반응온도 상승에 따라 반응속도가 증가하므로 고온에서 이성화 반응의 영향을 알아보기 위하여 고온실험(참고로 반응용매의 끓는점; MC : 40℃, EC : 84℃, Chloroform : 60℃, Toluene : 110℃, n-Hexane : 70℃)을 실시하였다. 고온 반응 중에는 상온에서보다 더 맑은 액상의 형태로 진행되는 것을 육안으로 확인하였다. 또한 온도가 높아짐에 따라서 용매에 대한 알루미늄 클로라이드(AlCl₃)의 용해도가 커지므로 상온에 비해 상대적으로 많은 함량의 촉매가 반응에 참여하게 됨으로써 반응속도가 높아 비교적 짧은 시간에 이성화 반응이 진행되었다. GC 분석 결과, 반응물질은 많은 이성질체 중 상온에서 점도를 낮출 수 있다고 판단된 1.95분과 19.81분대의 형태로 전환되었지만 그 외 19.3분

과 19.88분대의 신호가 상온에 비해 두드러지게 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 상기 언급된 결과는 아래 Fig. 5에 자세한 분석결과를 나타낸 바와 같이 상온과 유사하게 EC, MC, chloroform용매에서의 반응이 가장 우수하였으며, Fig. 2의 상온에서의 반응결과와 비교하였을 때 chloroform용매에서의 반응온도 변화에 의한 반응생성물의 변화는 거의 없으나 EC와 MC 용매를 사용하였을 경우에는 19.5분대 신호 외의

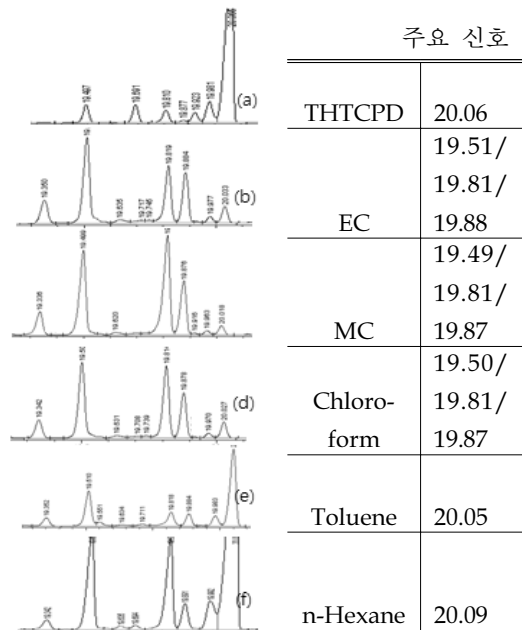


Fig. 5 GC spectrum of THTCPD at high temperature (40~100°C); (a) reactant, (b) 80°C, (c) 40°C, (d) 60°C, (e) 100°C (f) 70°C

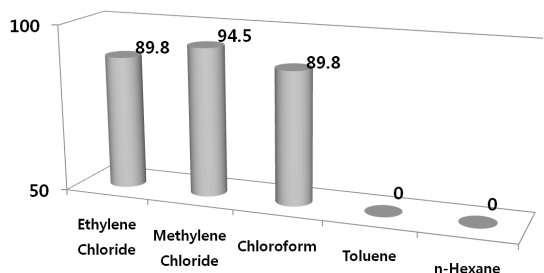


Fig. 6 Conversion ratio of the THTCPD isomerization reaction in the selected solvents at reflux temperature

이성질체로도 많이 전환되었음을 확인할 수 있었다. 고온 상태에서의 이성화 반응 정도는 20.0 분대의 반응물질 신호가 상온에서보다 전환이 덜 되었기 때문에 예상과는 달리 전체적인 반응 전환율은 상온에서보다 다소 저하됨을 확인할 수 있었다. 또한 반응 중 및 반응 후 work-up과정 중 물질 주변이 높은 온도로 유지될 때는 점성이 많이 줄어들어 보이지만 실제 상온으로 떨어졌을 때는 다시 점성이 증가되는 형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

고온에서의 이성화 반응 결과 반응 전환율은 MC 용매의 경우가 94.5%, EC 89.8%, chloroform 89.9% 얻을 수 있었으며 toluene과 n-Hexane의 경우 상온반응에서와 유사하게 아주 미량 정도만 반응이 진행된 것으로 판단된다. 이와 같은 실험결과로부터 반응온도의 상승은 THTCPD의 이성화 반응에 효과적이지 못함을 알 수 있으며, 또한 이성화 반응 후 얻어진 생성물의 구성 성분에 따른 함유량이 상온반응 물의 경우와 약간 다름으로부터 반응온도에 따라서 이성화 반응의 반응경로가 변화될 수 있음을 추측할 수 있다.

3.3 저온 반응

낮은 반응온도에 의한 이성화 반응의 영향을 파악하기 위하여 저온 반응 실험(0°C 부근)을 실시하였다. 일반적으로 저온에서는 발열반응을 제외한 대부분의 반응이 느리게 진행되어 반응조건에 따른 반응성 차이가 확연히 구별될 것으로 예상된다.

저온조건에서 THTCPD의 이성화 반응을 실시한 결과 상온 반응 및 고온 반응에 비하여 반응 용매의 종류에 관계없이 전환율이 전체적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7 참조). 용매 EC와 MC를 사용한 반응을 제외한 나머지 용매를 사용하는 반응물을 GC로 분석한 결과 20.0분대의 원료물질 신호는 상당히 많은 면적 백분율을 차지하고 있으며 chloroform을 사용하는 반응에서도 아주 소량만 반응이 진행된 것을 알 수 있었다. 이는 이전의 상온 및 고온반응 결과와 다소 상이한 결과로서 정확한 이유는 아직

설명할 수 없으나 같은 분류의 halogenated hydrocarbon 용매에서도 온도에 따라서 반응성이 다르게 나타남을 알 수 있었다.

결론적으로 EC와 MC를 제외한 3가지 용매 상에서는 THTCPD의 이성화 반응이 진행되지 않았으며, 적절한 반응 용매에 근접했던 MC도 상·고온에 비해 낮은 비율로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 이와는 달리 저온임에도 EC용매에서는 이성화 반응이 상·고온과 비슷한 비율로 진행되었으며 육안상으로도 점성이 확연히 떨어졌음을 확인할 수 있었다.

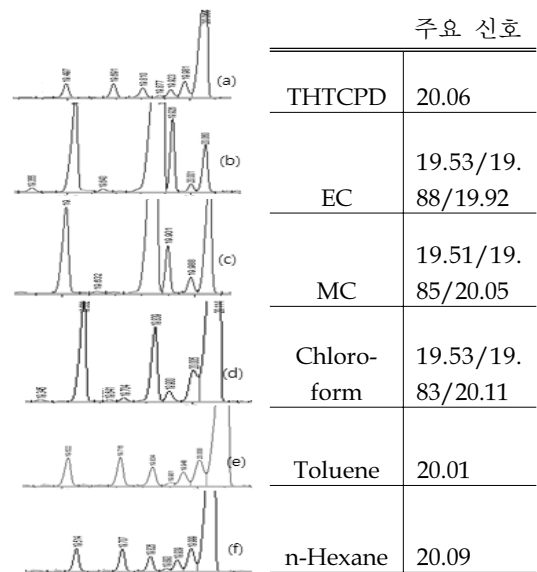


Fig. 7 GC data about at Low T reaction ; 0°C ; (a) reactant ; (b), (c), (d), (e), (f) product for each solvent after 3 hours

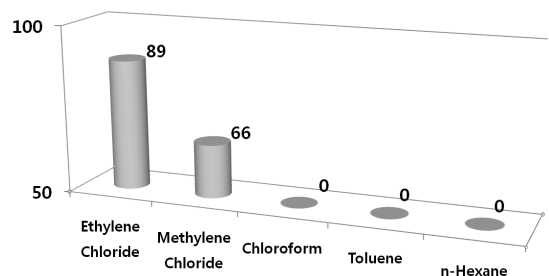


Fig. 8 Conversion ratio of the THTCPD isomerization reaction in the selected solvents at 0°C

Table 2. Effect of reaction temperature on the isomerization of THTCPD

반응 온도	EC	MC	Chloroform	Toluene	n-Hexane
상온	92.7	92.0	94.0	0	0
고온	89.8	94.5	89.8	0	0
저온	89.0	66.0	0	0	0

*단위 : %

Figure 4와 Fig. 6과 Fig. 8의 EC 전환율을 비교하면 저온이라는 반응상태에서도 89%이상의 전환율을 가진다는 것은 EC에 대한 반응물의 반응성이 상당히 좋음을 알 수 있다. 이러한 점에서 EC는 가장 반응성이 좋은 용매로 판단되었다.

3.4 점도 비교

대표적인 반응 용매인 EC에서 THTCPD의 이성화 반응 전과 후의 점성변화를 측정하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이성화 전 THTCPD는 상온에서 흰색의 고체상태의 물질이다. 고온에서 잠시 유동성을 가지게 해야 다른 용기로 옮길 수 있는 정도의 높은 점성을 가지고 있다. 그러나 이성화 반응 후 불투명한 고체 상태에서 보다 맑은 상태의 액체상으로 변화했음을 육안상으로 확인할 수 있었다. 이성화 후 생성물이 황색을 띠는 이유는 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$) 촉매 반응 시 생성된 미량의 색을 가지는 부산물 때문이며, silica gel이나 clay와 같은 흡착제를 이용하면 완전히 제거할 수 있다. Fig. 9에 나타난 반응 생성물의 점도는 ASTM D445에 기준하여 240cSt로 측정되었으며, 이 때 사용된 점도계는 Cannon-Fenske Routine type으로 상온(21-24℃)에서 Fenske 점도계에 물질을 흘려 측정된 시간(s)을 비중계 size에 따른 Kinetic viscosity(cSt/s) 계수와 곱하여 동점도(cSt)로 환산하는 방식으로, 점도계 형상은 Fig. 10에 나타내었다.

Figure 9는 실제 점도를 측정한 반응 전·후의 비교 사진으로 이성화 전 THTCPD는 흰색의 고체 상태로 점도 측정이 불가하였으나 이성화 반

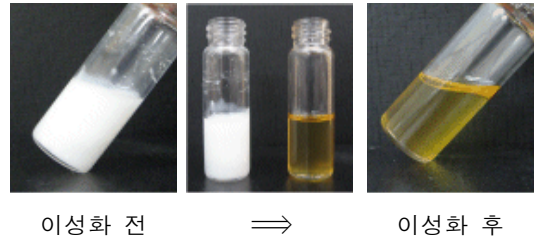


Fig. 9 Effect of isomerization reaction on the state of THTCPD



Fig. 10 Cannon-Fenske routine type viscometer

응 후에는 좋은 흐름성을 가지는 액체 상태로 변화된 것을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 THTCPD의 이성화 반응에 의한 상변화(phase change)에 의한 점도변화는 Fig. 11, 12 그리고 14와 같은 반응 메커니즘을 추론근거로 THTCPD의 단위 분자간 결정성 결여에 기인한 것으로 추측된다. 즉, Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 CPD와 DCPD의 반응은 DCPD에 존재하는 2가지의 이중 결합 중 norbornyl ring에 있는 C=C 이중 결합과 cyclopentyl C=C 이중 결합 중에서 어느 방향으로 CPD가 반응하는가에 따라서 NB addition 또는 CP addition 반응으로 구분될 수 있으며, 이론적으로는 Fig. 12에서와 같이 8개의 입체 이성질체(stereo-isomers)의 생성이 가능하다. 그러나 실제적으로는 norbornyl 이중 결합이 cyclopentyl 이중 결합보다 반응성이 매우 높아 (~10배) NB addition 반응이 CP addition 반응보다 우선적으로 진행된다[2, 3].

따라서 이와 같은 DCPD에 존재하는 2종류의 이중 결합의 반응성 차이로 인하여 Fig. 14에 나타난 것과 같이 CP addition 생성물(endo, exo, endo)보다 NB addition 생성물(endo, exo, endo)이 주로 생성되며, 이를 수소화 반응시키면

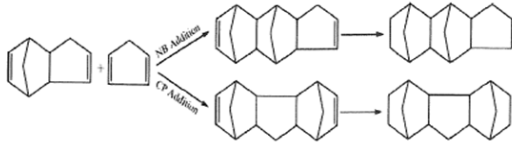


Fig. 11 Synthetic pathway of THTCPD

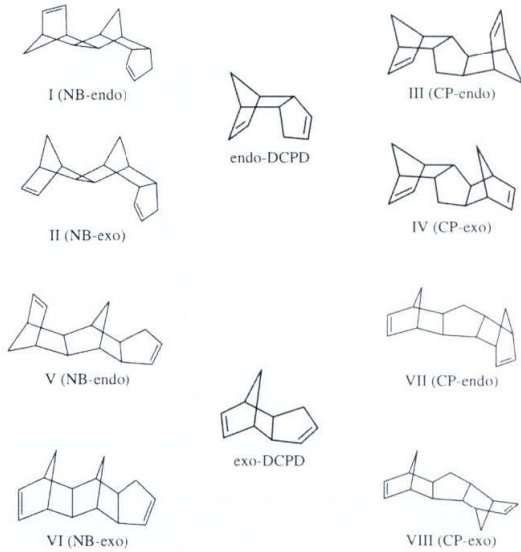


Fig. 12 Possible Isomers of THTCPD

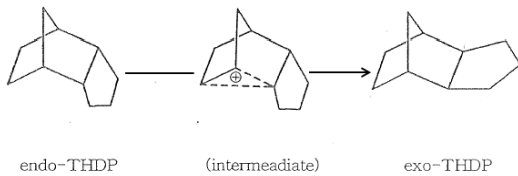


Fig. 13 Isomerization mechanism of THDCPD

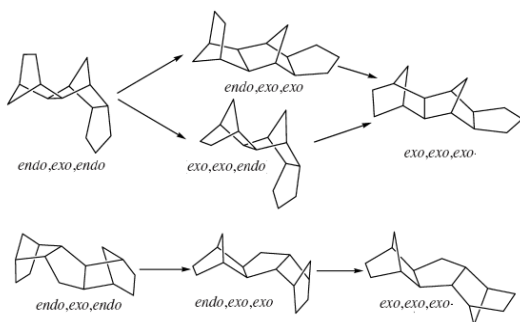


Fig. 14 Possible isomers pathway of THTCPD

본 연구의 반응물질인 THTCPD가 생성되는데 여기에 포함된 주요 신호 물질(endo, exo, endo)이 Fig. 13에서와 같이 촉매에 의한 이성화 반응에 의하여 (endo, exo, exo), (exo, exo, endo) 형태의 이성화 물질을 거쳐 최종적으로는 (exo, exo, exo) 형태의 이성화 물질로 변화되는 것으로 추측된다. 이러한 최종 생성물의 (exo, exo, exo) 형태의 이성화 물질은 분자간 결정성이 결여되며 endo-THDCPD(Tetrahydrodicyclopentadiene)를 exo-THDCPD로 전환하는 경우에도 같은 원리가 적용되어 endo형태에서는 고체 상태, exo 형태에서는 액체로 존재하는 물성을 활용한 바 있다.

THTCPD생성물의 성분 분석에 의하면 생성물이 한 종류의 물질로 구성되어 있지 않고 4종류 이상의 이성화 물질이 혼합되어 있으며, 각 이성화 물질의 함유량은 반응 조건(반응에 사용되는 용매의 효과보다는 반응 온도의 영향)에 따라서 차이가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 THTCPD의 유동성을 향상시킬 수 있는 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$) 촉매를 이용한 이성화 반응 실험에서 반응 온도 및 반응 용매를 주요인자로 한 실험 결과 이성화 촉매로 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$)를 사용하는 반응에는 toluene이나 n-Hexane과 같이 비극성 탄화수소 용매보다 EC, MC, chloroform과 같이 염소기를 가진 탄화수소형 용매인 halogenated 극성 용매를 사용할 때 반응성이 월등히 우수하였고, 반응 온도의 영향으로는 고온 또는 저온보다는 상온에서의 반응이 보다 효과적임을 알 수 있었다. 또한 이성화 반응 후 생성물의 점도가 낮은 것으로 보아 본 연구의 목표인 THTCPD의 유동성 향성이 가능함을 보여주었다. 본 연구 생성물의 경우 기존 액체 연료에 비해 점도가 높은편이므로 Jet A-1과 같은 기존 연료에 첨가제 (additive)로 활용하여 흐름성 및 성능 향상에 기여할 것으로 판단된다. 향후에는 기존 연료와의

호환을 통한 실용화 방안과 반응물과 촉매의 최적비율 및 이성화 생성물의 발열량 측정 등과 같은 물성분석 그리고 보다 효과적인 이성화 촉매에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 정병훈, 한정식, "Norbornadiene의 이량화반응에 의한 다중고리 탄화수소화합물의 제조," 한국추진공학회 제29회 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, Vol. 6, Issue 11, 2005, pp.737-741
3. Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi and Xiangwen Zhang "Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction," React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 85, No. 1, 2005, pp.89-97