

Y 제올라이트 촉매 상에서 Endo-Tetrahydrodicyclopentadiene의 이성화 반응

김진한 · 김지윤 · 박은서 · 한정식* · 권태수** · 박영권*** · 전종기[†]

공주대학교 화학공학부, *국방과학연구소, **(주)풍산, ***서울시립대학교 환경공학부
(2013년 9월 30일 접수, 2013년 10월 31일 심사, 2013년 11월 17일 채택)

Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts

Jinhan Kim, Ji-Yun Kim, Eunseo Park, Jeongsik Han*, Tae Soo Kwon**, Young-Kwon Park***, and Jong-Ki Jeon[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

*Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

**Poongsan R&D Institute, Gyeongju 780-805, Korea

***School of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received September 30, 2013; Revised October 31, 2013; Accepted November 17, 2013)

HY 제올라이트 촉매 상에서 endo-THDCPD의 이성화 반응을 통한 exo-THDCPD 제조에 관한 연구를 수행하였다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 증가할 때 endo-THDCPD의 전환율이 증가하는 경향을 보였는데 이는 산점의 세기가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 Si/Al₂ 비가 30인 HY 제올라이트 촉매를 사용한 경우에 최대의 exo-THDCPD 수율을 얻을 수 있었는데, 부산물인 CPD와 oligomer의 생성이 적기 때문으로 해석할 수 있다. 반응 온도가 증가할수록 부산물 생성이 증가하는 것을 고려하여 180 °C를 최적 반응 온도로 선정할 수 있었다. 촉매의 함량을 증가시키면 exo-THDCPD 수율을 증가시킬 수 있다. HY 제올라이트 촉매를 사용한 endo-THDCPD의 이성화 반응에서 촉매 외부 확산 저항보다 촉매 기공 내부 확산 저항이 반응 활성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

Synthesis of exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCPD) through the isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene (endo-THDCPD) was investigated over HY zeolite catalysts. Conversion of endo-THDCPD increased with the increase of Si/Al₂ ratio of HY zeolite catalysts, which can be attributed to increase of acid strength with increase of Si/Al₂ ratio. Yield of exo-THDCPD, however, was the highest over HY with Si/Al₂ ratio of 30, because the production of cyclopentadiene and oligomers was minimized. The optimal reaction temperature was 180 °C because the higher reaction temperature increased the production of by-products. The yield of exo-THDCPD also increased with the amount of the catalyst in feed. In the isomerization reaction of endo-THDCPD using the HY zeolite catalysts, it was confirmed that the internal diffusion resistance in the pore of catalysts would have more significant effects on the reaction activity than that of the external diffusion resistance of catalysts.

Keywords: exo-tetrahydrodicyclopentadiene, Y zeolite, acid strength, isomerization, endo-tetrahydrodicyclopentadiene

1. 서 론

Tetrahydrodicyclopentadiene (THDCPD)는 최근에 고에너지밀도를 가진 연료로 주목을 받고 있다[1]. Palmová 등은 Diels-alder addition 반응을 응용하여 dicyclopentadiene (DCPD)의 소중합 반응으로부터 tricyclopentadiene (TCPD)과 tetracyclopentadiene (TeCPD) 등의 소중합체 제조에 관한 연구결과를 보고하였다[2]. 이와 더불어 Zou 등은 니켈 촉매를 사용하여 DCPD의 수소화 반응을 통해서 dihydrodicyclopentadiene

(DHDCPD)와 tetrahydrodicyclopentadiene (THDCPD)로 전환하기 위한 연구 결과를 발표하였다[3]. 이러한 수소화 반응으로부터 생성된 THDCPD는 주로 endo 형태로 얻어진다.

Endo-THDCPD는 고에너지밀도 연료이기는 하지만 상온에서 점도가 높아 고체 상태로 존재하기 때문에 연료로써 사용하는데 많은 제약을 받고 있다. 따라서 상온에서 액체 상태로 존재하여 상업적으로 유용한 exo 형태를 얻기 위하여 이성화 반응이 필요하다[4]. Endo-THDCPD를 exo 형태로 전환하는 이성화 반응에 적절한 촉매를 찾기 위한 연구들이 최근에 진행되어왔다[2-14]. 이 반응에 가장 잘 알려진 촉매는 알루미늄 클로라이드이다[5-10]. 그러나 알루미늄 클로라이드는 여러 가지의 문제점을 지니고 있다. 첫째, 알루미늄 클로라이드가 가진 강한 세기의 Lewis 산점은 exo 형태의 THDCPD에 대해 낮은 선택도를 가지고, THDCPD의 구조적 붕괴를 일으킨다. 둘째, 반응을 모두 수행한 후 혼합물을 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 분리하여야 한다.

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Department of Chemical Engineering
1223-24 Cheonan-daero, Subuk, Cheonan 330-717, Korea
Tel: +82-41-521-9363 e-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

셋째로는 알루미늄 클로라이드는 환경문제를 야기한다[11].

또한 1980년대에 Olash는 초 강산(superacid) 액체 촉매를 이용하여 endo-THDCPD의 이성화 반응연구를 수행했다[12]. 하지만 초 강산을 사용하기 때문에 반응 후 분리가 어렵고 반응 장치 및 분리 장치의 부식이 일어나는 단점을 가지고 있다. 용매나 조촉매의 사용으로 인해 수율과 선택도를 향상시켰더라도 반응 후 분리를 하는 것이나 환경문제를 일으키는 것은 여전히 해결하기 어려웠다. Xiong 등이 제시한 Pd-B/ γ -Al₂O₃를 촉매로 이용한 연구 결과도 있지만, 촉매의 가격이 고가이기 때문에 산업적으로 사용하기엔 어렵다[13]. 이러한 여러 문제들을 해결하기 위해서 최근에 Xing 등은 불균일 촉매로 사용되어지는 상업용 제올라이트 촉매를 이용하여 endo-THDCPD의 이성화 반응으로부터 exo 형태의 THDCPD제조에 관한 연구를 수행하였다[14].

제올라이트 촉매는 여러 종류의 다중고리 탄화수소의 반응용 촉매로서의 가능성을 보여주고 있다. Endo-THDCPD를 이성화 반응을 통하여 adamantane으로 합성하는 반응에 제올라이트 촉매를 활용한 결과가 보고되었다[14,15]. 이 연구에서 Y 제올라이트 촉매를 알루미늄 클로라이드의 대체촉매로써 adamantane 합성에 사용되었다. Endo-THDCPD의 이성화 반응으로부터 adamantane을 생성하는 과정에서 생성되는 중간체 중 하나가 exo-THDCPD이다[16]. 따라서 Y 제올라이트 촉매를 endo-THDCPD로부터 exo-THDCPD를 제조하기 위한 이성화 반응용 촉매로 사용이 가능하다.

본 연구에서는 Y 제올라이트 촉매를 이용하여 endo-THDCPD의 이성화 반응을 통한 exo-THDCPD 제조에 관한 연구를 수행하였다. Y 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 촉매의 산 특성에 미치는 영향을 ammonia-temperature programmed desorption (NH₃-TPD) 및 Pyridine-IR (Py-IR)을 이용하여 분석하였다. 회분식 반응기에서 endo-THDCPD의 이성화 반응을 수행하고 촉매의 산 특성이 endo-THDCPD의 이성화 반응 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 반응 조건 최적화를 위하여 반응 온도, 촉매 함량, 교반 속도 등이 반응 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 촉매

촉매는 Zeolyst Co.로부터 구입한 Y 제올라이트(NH₄ form)를 사용하였다. Y 제올라이트 촉매의 Si/Al₂의 몰 비는 5.2, 12, 30 그리고 60을 사용하였다. 각각의 촉매는 500 °C에서 3 h 동안 소성하여 H form의 Y 제올라이트(HY)로 전환하여 사용하였다. 촉매 표기에서 괄호 안의 숫자는 Si/Al₂의 몰 비를 의미한다.

2.2. 촉매의 산 특성 분석

NH₃-TPD 실험은 BEL JAPAN의 BEL-CAT-B를 사용하여 수행하였다. NH₃-TPD 실험 과정은 다음과 같다. 0.02 g의 촉매를 quartz로 제작된 tubular cell에 장착하였다. He 흐름(50 mL/min) 속에서 1 h 동안 400 °C에서 전처리를 하고 100 °C로 냉각시켰다. 전처리 후에 100 °C에서 30 min간 암모니아를 흡착하고, 물리 흡착된 암모니아를 He를 흘려주어 제거하였다. Cell의 온도를 10 °C/min의 속도로 450 °C까지 증가시키면서, 촉매로부터 탈착된 암모니아를 열전도도 검출기로 측정하였다.

산점의 종류를 확인하는 가장 일반적인 방법은 촉매 표면에 pyridine을 흡착시켜 적외선 흡수 스펙트럼을 조사하는 것이다. Py-IR 분석 과정은 다음과 같다. IR 스펙트럼을 측정하기 위하여 사용되는 cell은

Table 1. BET Surface Area of HY Zeolite Catalysts

Zeolite type	Si/Al ₂ ratio (mole)	BET area (m ² /g)
HY	5.2	660
	12	730
	30	780
	60	720

자체 제작한 In-situ IR cell을 사용하였다. 0.013 g의 촉매 powder를 직경 13 mm의 mold에 넣어 4 ton의 압력을 가하여 원형의 disk로 만들었다. 촉매 disk를 장착한 cell은 10⁻³ Torr의 진공상태에서 350 °C까지 가열한 후 1 h 동안 전처리를 수행한 후에 상온으로 냉각시켰다. 10⁻³ Torr의 진공상태에서 pyridine 증기를 30 min간 촉매 disk에 흡착시키고, 물리 흡착된 pyridine은 30 min간 진공 하에서 제거하였다. Cell의 온도를 100 °C부터 300 °C까지 상승시키면서 촉매 표면에 흡착된 pyridine의 IR 스펙트럼을 측정하였다. Infrared spectra는 MCT 검출기가 장착된 Spectrum GX (Perkinelmer)를 이용하여 측정하였다.

2.3. Endo-THDCPD의 Isomerization 반응 실험

반응 실험의 원료는 순도가 98%인 endo형태의 구조를 가지는 THDCPD를 사용하였다. Endo-THDCPD의 이성화 반응을 수행하기 위한 반응기는 기계적으로 교반되는 고압 회분식 반응기(110 mL)를 사용하였다. 40 g의 endo-THDCPD와 4 g의 촉매를 반응기에 투입하였다. 반응기의 온도를 180 °C까지 상승시킨 후, 교반속도를 800 rpm으로 맞추어 반응을 시작하였다. Endo-THDCPD의 이성화 반응은 총 5 h 동안 수행하였으며, 일정한 시간 간격을 두고 샘플을 채취하였다. 채취된 샘플은 gas chromatography (YL 6100 GC)를 사용하여 분석하였다. GC의 column은 CP-Sil5 (Capillary 30 m × 0.32 μm × 0.25 μm)이고 검출기는 flame ionization detector를 사용하였다. 본 연구의 생성물은 미반응된 endo-THDCPD를 포함하여 exo-THDCPD와 adamantane 등 다양한 이성질체를 포함하고 있었다[17]. Endo-THDCPD의 전환율 계산방법은 다음과 같다.

$$\text{Conversion of endo-THDCPD(\%)} =$$

$$\left[1 - \frac{\text{Concentration of residual endo-THDCPD}}{\text{Concentration of initial endo-THDCPD}} \right] \times 100\%$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석 결과

HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 산 특성에 미치는 영향을 알아 보았다. 3차원 기공 입자의 구조를 가지는 HY 제올라이트 촉매는 기공의 지름이 약 7.4 Å이다. HY 제올라이트 촉매의 BET 표면적 측정 결과를 Table 1에 나타냈다. HY 제올라이트 촉매의 Si/Al₂ 비가 5.2에서 30까지 증가함에 따라 BET 표면적이 약 650 m²/g에서 약 780 m²/g까지 증가하다가, Si/Al₂ 비가 60인 HY 제올라이트 촉매의 BET 표면적은 730 m²/g로 감소하였다. 결과적으로 Si/Al₂ 비가 30인 HY 제올라이트 촉매의 BET 표면적이 가장 넓게 나타났다.

촉매의 산 세기와 산점의 양을 분석하기 위해 NH₃-TPD 분석을 수행하였다. Figure 1에 HY 촉매의 NH₃-TPD 결과를 나타냈다. HY 촉매의 NH₃-TPD 결과에서 170 °C와 350 °C 주위에 두 개의 peak를 보이고 있다. 170 °C 부근에 나타나는 peak는 약한 세기의 산점을 나타

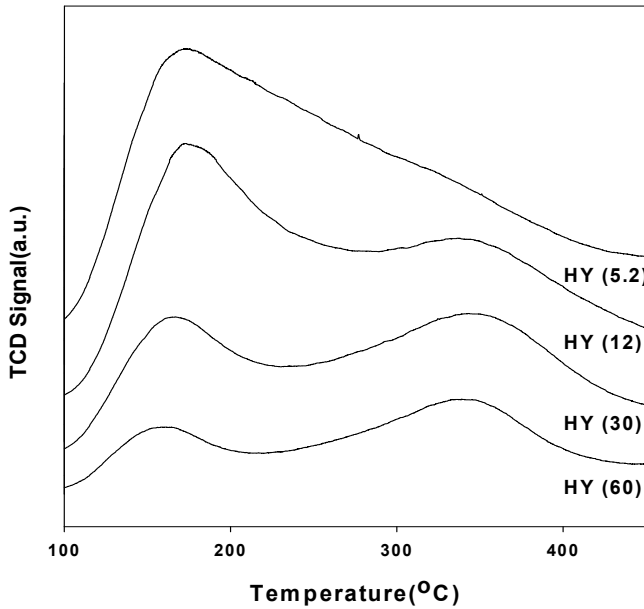


Figure 1. Effect of Si/Al₂ on NH₃-TPD over HY zeolites.

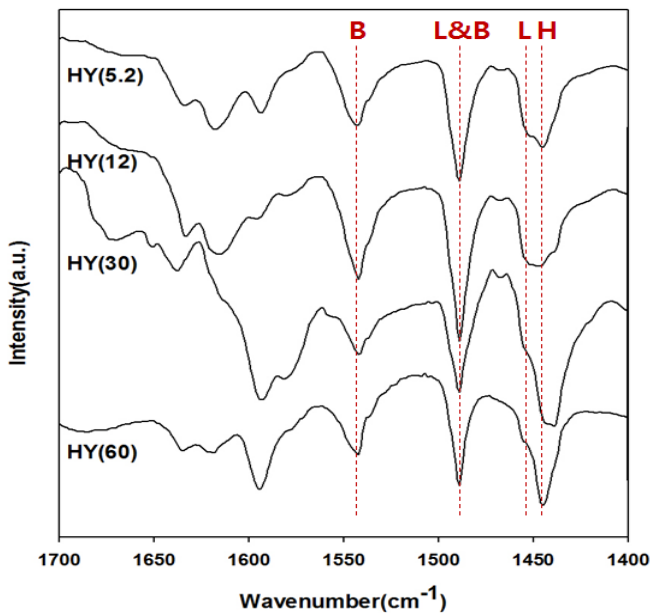


Figure 2. Pyridine IR spectra over HY zeolites.

내며 350 °C 부근에 나타나는 peak는 강한 세기의 산점을 나타낸다. HY 촉매 중에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 전체적인 산점의 양이 감소하였다. 한편, Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 170 °C 부근의 peak의 면적에 비해 350 °C 부근의 peak의 면적의 비가 증가하였는데, 이는 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 산점의 세기가 강해지는 것을 의미한다 (Table 1). 이러한 결과는 제올라이트 촉매에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가할수록 산점의 양이 감소하는 반면에 산점의 세기는 증가하는 일반적인 경향과 잘 일치한다.

HY 제올라이트 촉매의 산점의 종류를 알아보기 위하여 Py-IR 분석을 수행하였다. Figure 2에 HY 촉매의 Py-IR 분석 결과를 나타냈다. HY 촉매는 Brønsted acids (1540 cm⁻¹ 주위)와 Lewis acids (1450 cm⁻¹

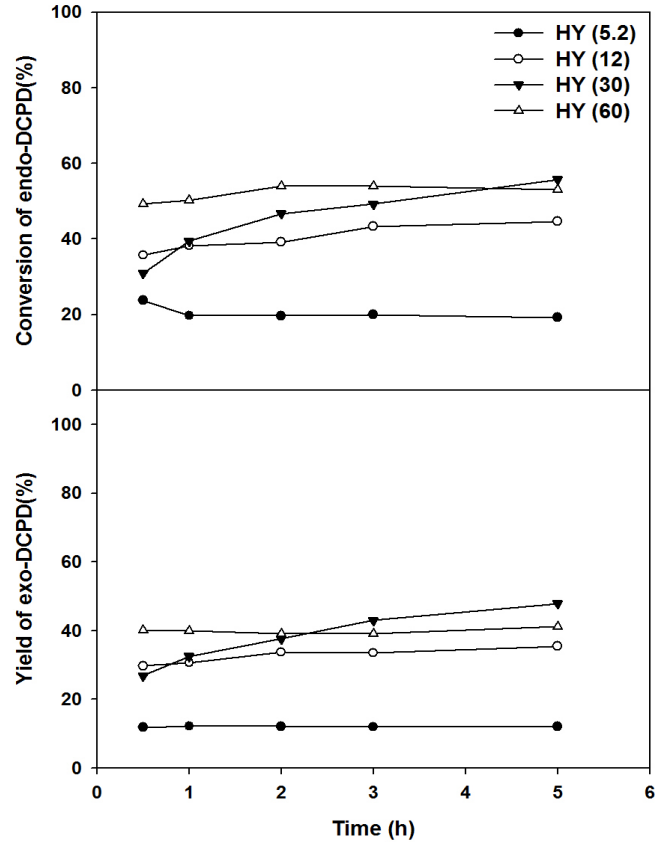


Figure 3. Effect of Si/Al₂ ratio on isomerization of endo-THDCPD over HY zeolites (a) conversion of endo-THDCPD, (b) yield of exo-THDCPD (catalyst concentration : 9.1 wt%, reaction temperature : 180 °C, stirring speed : 800 rpm, reaction time : 5 h).

주위)산 자리를 가지고 있다. HY 촉매는 Si/Al₂ 몰 비가 증가하여도 촉매의 산점의 종류에는 큰 영향을 주지 않았다.

3.2. Endo-tetrahydrodicyclopentadiene의 이성화 반응 결과

반응 온도가 180 °C이고 교반속도가 800 rpm일 때, 5 h 동안 endo-THDCPD의 이성화 반응 실험을 수행한 결과를 Figure 3에 나타냈다. Endo-THDCPD의 전환율은 2 h 내지 5 h 사이에 최대값에 도달했으며 더 이상의 반응에서는 전환율이 증가하지 않았다. 본 연구팀의 사전 연구에서 기공 크기가 HY 촉매에 비해서 작은 HZSM-5 또는 H β 촉매는 Endo-THDCPD를 이성질체인 exo-THDCPD로 이성화시키기 위한 반응에서 전환율이 10% 이하를 나타냈다. 반면에 HY 촉매는 HZSM-5 또는 H β 촉매에 비해 훨씬 높은 전환율을 보였다. 이런 결과는 HY 촉매가 HZSM-5 또는 H β 촉매에 비해 기공의 크기(직경 7.4 Å)가 크기 때문에 반응물과 생성물이 촉매 기공 내부에서의 diffusion limitation에 영향을 적게 받기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

한편, Figure 3에서 반응 시간 5 h을 기준으로 보면 HY(5.2) 촉매는 약 20%의 전환율을 보였고, Si/Al₂ 비가 증가할수록 endo-THDCPD의 전환율이 증가하는 경향을 보였다. 결과적으로 HY(30) 촉매와 HY(60) 촉매의 전환율이 각각 55.7% 및 53.0%로 비슷한 값을 나타냈다. Exo-THDCPD의 수율도 비슷한 경향을 나타냈으나, HY(30) 촉매에서의 exo-THDCPD의 수율이 HY(60) 촉매에서의 수율보다 높게 나타났다. Xing 등에 의하면 endo-THDCPD의 이성화 반응에서 exo-THDCPD로

Table 2. Amount of NH₃-desorbed over HY

Si/Al ₂	Desorbed NH ₃ over weak acid site (mmol g ⁻¹)	Desorbed NH ₃ over strong acid site (mmol g ⁻¹)	weak/strong acid site
5.2	12.5	-	-
12	8.9	2.1	4.3
30	4.0	4.5	0.9
60	2.1	3.5	0.6

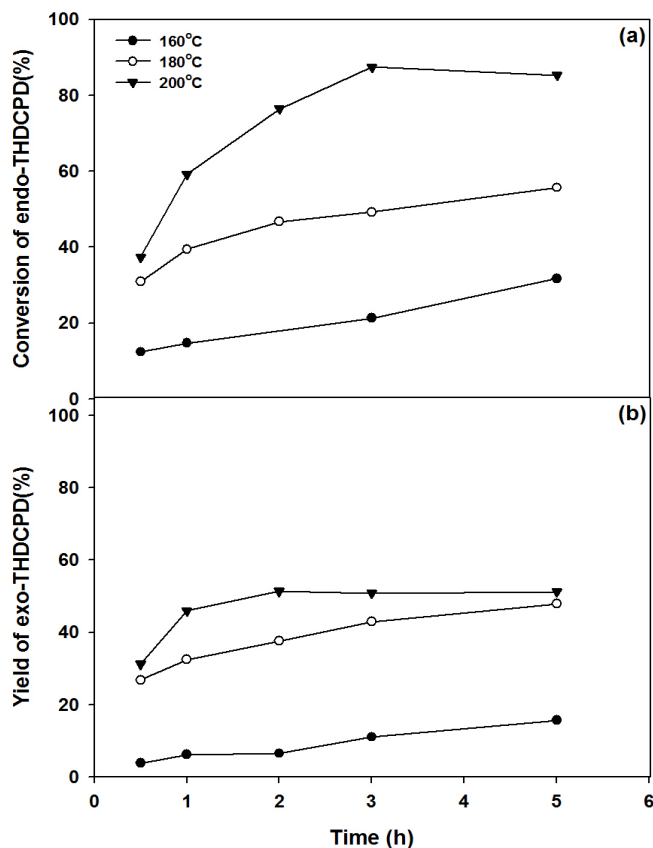


Figure 4. Effect of reaction temperature on isomerization of endo-THDCPD over HY zeolites (a) conversion of endo-THDCPD, (b) yield of exo-THDCPD (catalyst : HY(30), catalyst concentration : 9.1 wt%, stirring speed : 800 rpm, reaction time : 5 h).

전환되는 이성화 반응 외에 부반응으로써 cyclopentadiene (CPD)로 분해되는 반응과 oligomer가 생성되는 소중합 반응이 가능하다[17]. NH₃-TPD 결과에서 살펴본 바와 같이 HY 제올라이트 촉매에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가하면 산점의 양이 감소하는 반면에 산점의 세기는 증가하였다. 즉, HY 제올라이트 촉매에서 Si/Al₂ 몰 비가 증가할 때 endo-THDCPD의 전환율이 증가하는 경향은 산점의 세기가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 HY(30) 촉매에서 exo-THDCPD의 수율이 더 높았는데, HY(60) 촉매에서는 산점의 세기가 HY(30) 촉매에 비해 강해서 부반응이 더 많이 진행되기 때문에 부산물인 CPD와 oligomer의 생성이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다. 결과적으로 HY 제올라이트 촉매 중에서 HY(30) 촉매를 최적 촉매로 선정할 수 있었다.

HY(30) 촉매를 이용하였을 때 반응 온도가 endo-THDCPD 이성화 반응에 미치는 영향을 Figure 4에 나타냈다. 반응 시간이 5 h 경과했을 때를 기준으로 살펴보면 반응 온도가 160 °C일 때 endo-THDCPD의

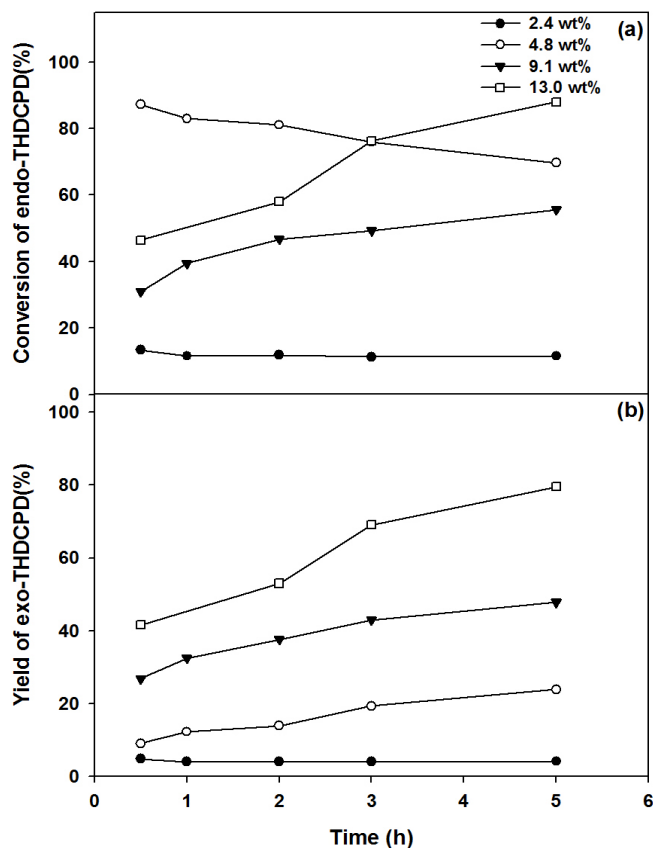


Figure 5. Effect of catalyst concentration on isomerization of endo-THDCPD over HY zeolites (a) conversion of endo-THDCPD, (b) yield of exo-THDCPD (catalyst : HY(30), reaction temperature : 180 °C, stirring speed : 800 rpm, reaction time : 5 h).

전환율은 31%이었고 온도가 증가할수록 전환율이 증가하여 반응 온도가 200 °C일 때 endo-THDCPD의 전환율이 85%로 증가하였다. 반응 온도가 증가할수록 exo-THDCPD의 수율도 증가하였다. 그러나 반응 온도가 200 °C일 때, exo-THDCPD 수율은 반응 온도가 180 °C일 때에 비하여 크게 증가하지 않았다. 즉, exo-THDCPD의 수율이 크게 증가하지 않은 이유는 반응 온도가 증가할수록 부산물인 CPD 또는 oligomer로 전환된 것으로 판단할 수 있다. 따라서 본 실험에서의 최적 반응 온도로 180 °C를 선정할 수 있었다.

Figure 5는 반응물인 endo-THDCPD 중의 촉매 함량 증가가 endo-THDCPD 이성화 반응에 미치는 영향을 보여준다. HY(30) 촉매의 함량이 2.4 wt%일 때 반응 온도 180 °C에서 5 h 반응 후의 endo-THDCPD 전환율이 11.5%였다. HY(30) 촉매의 함량을 증가시키면 endo-THDCPD 전환율이 크게 증가하여 HY(30) 촉매의 함량이 13.0 wt%일 때 endo-THDCPD 전환율이 87.9%로 증가하였다. Exo-THDCPD 수율도 촉매

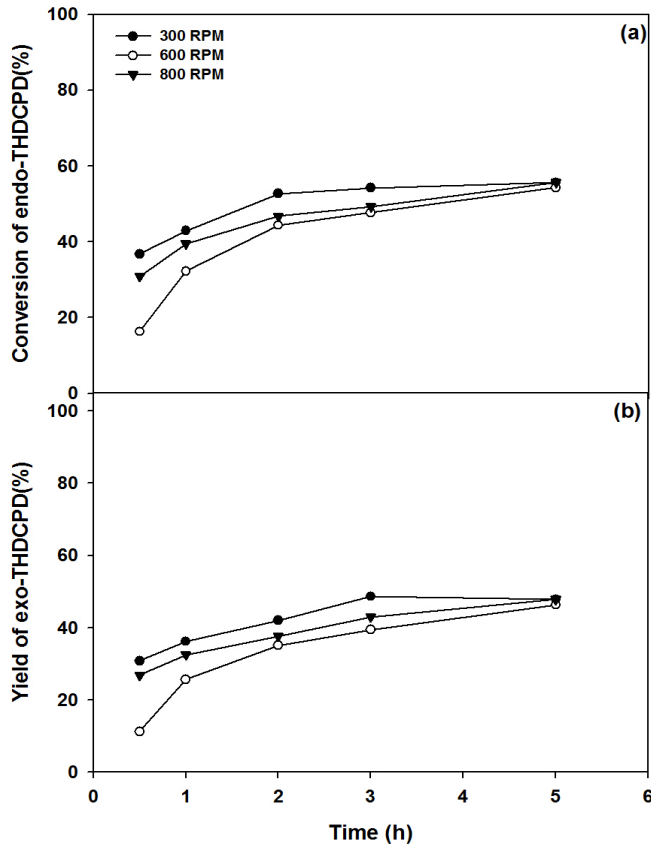


Figure 6. Effect of stirring speed on isomerization of endo-THDCPD over HY zeolites (a) conversion of endo-THDCPD, (b) yield of exo-THDCPD (catalyst : HY(30), catalyst concentration : 9.1 wt%, reaction temperature : 180 °C, reaction time : 5 h).

함량의 증가와 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, 촉매의 함량이 13 wt%일 때 exo-THDCPD 수율이 79.5%까지 증가하였다.

반응기의 교반속도 300 rpm부터 800 rpm으로 증가시키면서 endo-THDCPD 이성화 반응을 수행한 결과를 Figure 6에 나타냈다. 교반속도를 300 rpm부터 800 rpm으로 증가시켰을 때, endo-THDCPD 전환율이 증가하는 경향을 보이지 않았다. 촉매 반응에서 교반속도가 반응 활성에 미치는 영향이 거의 없으면 촉매와 반응물이 접촉을 할 때 외부확산의 저항을 거의 받지 않는다고 판단할 수 있다. 따라서 HY 제올라이트 촉매를 사용한 endo-THDCPD의 이성화 반응은 촉매 외부확산 저항보다 촉매 기공 내부확산 저항이 반응 활성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 앞에서 언급한 바와 같이, HY 제올라이트 촉매가 HZSM-5 또는 H β 촉매에 비해 기공의 크기가 크기 때문에 반응물과 생성물이 촉매 기공 내부에서의 확산 저항에 영향을 적게 받아서 endo-THDCPD의 이성화 반응 성능이 우수하다는 해석을 뒷받침해준다.

4. 결 론

HY 제올라이트 촉매를 이용하여 endo-THDCPD의 이성화 반응을 통한 exo-THDCPD 제조에 관한 연구를 수행한 결과, Si/Al₂ 비가 증가할 때 endo-THDCPD의 전환율이 증가하는 경향을 보였는데 이는 산점의 세기가 증가했기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 Si/Al₂ 비가

30인 HY 촉매를 사용한 경우에 최대의 exo-THDCPD 수율을 얻을 수 있었는데, 부산물인 CPD와 oligomer의 생성이 적기 때문으로 해석할 수 있다. 반응 온도가 증가할수록 endo-THDCPD 전환율이 증가하였으나 부산물 생성을 고려하여 180 °C를 최적 반응 온도로 선정할 수 있었다. 촉매의 함량을 증가시키면 endo-THDCPD 전환율과 exo-THDCPD 수율을 증가시킬 수 있다. HY 제올라이트 촉매를 사용한 endo-THDCPD의 이성화 반응은 촉매 외부확산 저항보다 촉매 기공 내부확산 저항이 반응 활성에 더 큰 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. G. Cannell, High density fuels, US Patent 4,059,644 (1977).
2. 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).
3. J. J. Zou, X. Zhang, J. Kong, and L. Wang, Hydrogenation of Dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4, *Fuel*, **87**, 3655-3659 (2008).
4. R. V. Norton and D. H. Fisher, High density fuel compositions, US Patent 4,286,109 (1981).
5. C. A. Cohen and C. W. Muessig, Jet and rocket fuel, US Patent 3,381,046 (1968).
6. B. H. Jeong, J. S. Han, S. W. Ko, J. H. Lee, and B. J. Lee, Deactivation and reuse of cesium-containing heteropolyacid for the isomerization of THDCPD, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 310-313 (2007).
7. R. V. Norton and D. H. Fisher, Method for preparing high density liquid hydrocarbon fuels, US Patent 4,355,194 (1982).
8. E. J. Janoski, A. Schneider, and R. E. Ware, Process for isomerization of tetrahydrodimethyldicyclopentadiene, US Patent 4,288,644 (1981).
9. R. V. Norton and S. C. Howe, Production of high energy fuel, US Patent 4,270,014 (1981).
10. A. Schneider, R. E. Ware, and E. J. Janoski, Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to a missile fuel diluent, US Patent 4,086,284 (1978).
11. A. G. Olah and O. Farooq, Superacid-catalyzed isomerization of endo-to exo-trimethylenenorbornane (Tetrahydrodicyclopentadiene) and to adamantane, *J. Org. Chem.*, **51**, 5410-5413 (1986).
12. E. Xing, Z. Mi, L. Wang, C. Xin, and X. Zhang, Endo- to exo-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **231**, 161-167 (2005).
13. Z. Xiong, Z. Mi, and X. Zhang, A Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst for hydrogenation of tricyclopentadiene to tetrahydrotricyclopentadiene, *Catal. Commun.*, **8**, 571-575 (2007).
14. G. C. Lau and W. F. Maier, Polycyclic hydrocarbon rearrangements in zeolites. A mechanistic study, *Langmuir*, **3**, 164-173 (1987).
15. M. Navratilova and K. Sporka, Synthesis of adamantane on commercially available zeolitic catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **203**, 127-132 (2000).
16. C. Sun and G. Li, Vapor-phase isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to its exo isomer over zeolite catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **402**, 196-200 (2011).
17. E. Xing, X. Zhang, L. Wang, and Z. Mi, Catal. Molecular dimensions

- of tetrahydrodicyclopentadiene isomers and shape selectivity of zeolitic catalysts, *Catal. Commun.*, **6**, 737-741 (2005).
18. B. H. Jeong, J. S. Han, S. B. Kim, C. H. Kang, and B. J. Lee, Study on the isomerization reaction of tetrahydrodicyclopentadiene, tetrahydrodi (methylcyclopentadiene) using heteropolyacid catalysts, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 36-40 (2007).
19. M. G. Sibi, B. Singh, R. Kumar, C. Pendem, and A. K. Sinha, Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-THDCPD, *Green Chem.*, **14**, 976-983 (2012).