

이온성 액체 촉매를 이용한 Tricyclopentadiene 합성에 관한 연구

김수정 · 한정식* · 전종기** · 임진형†

공주대학교 신소재공학부, *국방과학 연구소, **공주대학교 화학공학부
(2015년 8월 5일 접수, 2015년 8월 31일 심사, 2015년 9월 1일 채택)

A Study on the Synthesis of Tricyclopentadiene Using Ionic Liquid Catalysts

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

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

*Agency for Defense Development, Daejeon 34188, Korea

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

(Received August 5, 2015; Revised August 31, 2015; Accepted September 1, 2015)

초 록

차세대 고밀도 연료인 tricyclopentadiene (TCPD)는 dicyclopentadiene (DCPD)를 Diels-Alder 소중합 반응을 통하여 제조하여 왔다. 이에 본 연구에서는 다양한 음이온 전구체와 양이온 전구체의 조합으로 만들어진 이온성 액체 촉매를 이용한 tricyclopentadiene (TCPD) 합성에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에 사용된 2가지 음이온 전구체는 copper (I) chloride (CuCl), iron(III) chloride (FeCl₃)이며 양이온 전구체는 triethylamine hydrochloride (TEAC), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC)이다. 이온성 액체 촉매의 소중합을 통한 TCPD의 제조는 기존 Diels-Alder 반응보다 DCPD의 전환율과 TCPD의 수율 측면에서 우수하였다. 또한, 음이온/양이온 전구체의 조합으로 제조된 이온성 액체 촉매의 산도와 TCPD 수율과의 상관관계가 있었다. 이온성 액체 촉매의 루이스 산도가 낮은 음이온 전구체로 CuCl를 이용하였을 때 FeCl₃를 사용하였을 때보다 TCPD 수율이 좋았다. FeCl₃를 음이온 전구체로 하고 양이온 전구체로 BMIC를 사용하여 두 전구체의 몰 비를 조절하여 루이스 산도를 낮추면 TCPD 수율을 증가시킬 수 있었다.

Abstract

Tricyclopentadiene (TCPD) as a next generation high density fuel was synthesized by Diels-Alder oligomerization reaction of DCPD. TCPD was prepared by ionic liquid (IL) catalysts with combination of cationic and anionic precursors. Two kinds of anionic precursors such as copper (I) chloride (CuCl) and iron(III) chloride (FeCl₃) and cationic precursors such as triethylamine hydrochloride (TEAC) and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC) were used. The preparation of TCPD using IL catalyst was superior to that using Diels-Alder reaction in terms of DCPD conversion and TCPD yield. In addition, TCPD yield was correlated with Lewis acidity by changing the ratio of anionic and cationic precursors. The TCPD yield was higher when using CuCl as anionic precursor than that of using FeCl₃. Control of Lewis acidity by changing the molar ratio of anionic and cationic precursors could further improve TCPD yield as well.

Keywords: Dicyclopentadiene, tricyclopentadiene, ionic-liquid catalyst, copper (I) chloride, iron(III) chloride

1. 서 론

석유화학 공정에서 나프타를 크래킹 할 때 부산물로 다량 생성되는 C₅, C₉ 유분 중 Dicyclopentadiene (DCPD)는 국내 생산량이 약 10만 톤 정도이지만 대부분 석유수지제품과 같은 저부가가치의 원료로 사용되고 있다. 하지만 이를 적절한 형태로 변형시켜 Tricyclopentadiene (TCPD)로 만들어 고부가가치의 연료로 사용할 수 있다[1,2]. 본 연구

는 부피가 제한된 항공기 및 미사일의 연료로 주목받고 있는 고밀도 에너지 액체연료인 Tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD, 밀도 1.08 g/mL, 에너지 44.9 MJ/L)을 만들기 위한 원료 물질인 TCPD를 만들기 위한 것이다. 지금까지 대부분의 TCPD는 DCPD와 Cyclopentadiene (CPD)의 Diels-Alder 소중합 반응을 통해 만들어져 왔다[3,4]. 하지만 DCPD와 CPD 반응은 Figure 1에서 보듯이 이합체화를 통한 TCPD 뿐만 아니라 삼합체화, 사합체화 및 소중합화 반응이 동시에 일어나기 때문에 TCPD로의 선택도를 높이는 것이 중요하다[4]. 또한, 대부분이 *endo*형으로 존재하는 DCPD와 CPD의 이합체화 반응을 통해 TCPD가 생성될 때 *endo*- 및 *exo*-DCPD의 형태에 따른 8가지의 다른 이성질체가 만들어지는데, 생성될 때 주로 *exo*형보다 활성화 에너지가 낮은 *endo*형으로 생성된다[5]. 이렇게 생성된 TCPD는 안정성 및 장기 보관 특성의 향상을 위해 수소처리를 하여 THTCPD로 이중결합

† Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced material Engineering, 275 budae-dong, Cheonan 31080,
Korea
Tel: +82-42-521-9397 e-mail: jhyim@kongju.ac.kr

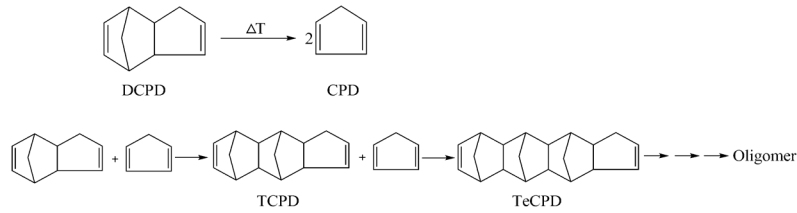


Figure 1. Diels-Alder oligomerization route of reaction with DCPD and CPD.

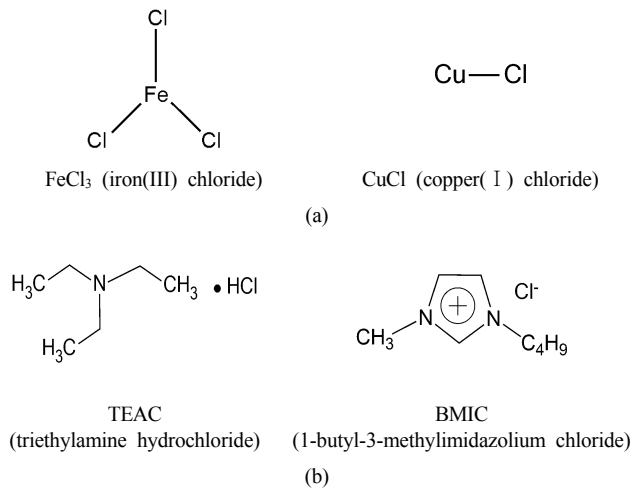


Figure 2. Reagent for making ionic liquid catalysts in this study, (a) anionic precursor, (b) cationic precursor.

들을 포화시켜 사용한다[6]. 하지만 생성된 *endo*-THTCPD는 유동성이 떨어지며 어는점이 상온보다 높아 고체로 존재하여 액체연료로 사용하지 못한다. 이를 극복하기 위해 적절한 이성화 반응을 통해 *endo*-THTCPD를 낮은 어는점과 유동성을 갖는 *exo*-THTCPD로 이용할 수 있어 고밀도에너지 액체연료로 사용할 수 있다[6,7]. 최근, THTCPD 이성화 반응을 이온성 액체 촉매를 이용하여 *endo*-THDCPD를 *exo*-THTCPD로 전환시키는 반응과 adamantane과 같은 diamondoid를 만드는 방법이 알려져 왔다[8,9].

최근에 친환경 용매 및 촉매로 많은 관심을 받고 있는 이온성 액체 (Ionic Liquid; IL)는 상온에서 액체상을 가지는 이온성 염 화합물이다 [10-12]. 특히 IL은 상온(100 °C 이하)에서 액체로 존재하며, 유기 양이온과 무기 음이온의 구조를 변화시킴으로서 물리화학적 특성을 조절할 수 있고, 유기 화합물의 반응에 촉매로 적용할 때, 분리가 용이하여 재활용할 수 있다는 장점을 가진다. 이러한 배경에서 IL은 alkylation[13,14], dimerization[15,16], Diels-Alder reaction[17,18], hydrogenation[19] 등에서 적용 연구가 보고되고 있다. 하지만 CPD와 DCPD의 소중합 반응에 적용한 사례는 없었다. 음이온 전구체로 aluminium chloride (AlCl_3)를 사용하는 경우, 높은 루이스 산도에 의해 CPD와 DCPD의 양이온 중합반응이 폭발적으로 진행되기 때문에 TCPD를 높은 수율로 얻을 수 없다. 따라서 본 연구에서 AlCl_3 보다 비교적 루이스 산도가 낮은 두 가지 음이온 전구체인 iron(III) chloride (FeCl_3), copper (I) chloride (CuCl)를 사용하여 소중합을 진행하였다 [20]. 최근 S. K. Kim 등은 양이온 전구체의 종류에 따라 클로로알루미늄 테트라에틸렌 IL 촉매의 Lewis 산도조절이 가능하다고 보고하였다[21]. 루이스 산도의 순서는 같은 몰 비의 음이온 전구체(AlCl_3)를 사용하였을 때, 양이온 전구체의 종류에 따라 다음과 같았다. 1-butyl-3-methyl-

imidazolium chloride (BMIC) < TEAC < pyridine hydrochloride (PHC). 따라서 본 연구에서의 IL 촉매의 양이온 전구체로는 산도가 비교적 낮은 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC), Triethylamine chloride (TEAC)를 사용하여 이용하였다. 상기 음이온 전구체와 양이온 전구체의 조합으로 만들어진 네 가지 IL 촉매(Figure 2)를 이용하여 촉매 함량, 반응 온도, 촉매 산도 등 다양한 반응 조건에 따른 TCPD 소중합 반응거동을 조사하여 최적 조건을 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 IL 촉매 제조

IL 촉매를 만들기 위한 음이온 전구체는 iron(III) chloride (FeCl_3 , Juncei, 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. IL 촉매는 아르곤으로 충전된 글러브 박스에서 음이온 전구체와 양이온 전구체를 원하는 몰 비로 정량하여 100 mL 비커에 담고 70 °C, 300 rpm에서 완전히 섞여 액체가 될 때까지 마그네틱 바를 이용하여 교반을 진행한다. 생성된 IL 촉매를 필요한 만큼 바이알에 정량하여 담은 후 알루미늄 실을 이용해 완전히 밀봉시켜 글러브 박스에서 꺼낸다. IL 촉매 내에 음이온 전구체의 조성을 나타내는 x의 계산방법은 다음과 같다[7].

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

2.2. 소중합 반응

100 mL의 고압 반응기 내부를 질소분위기로 치환시킨다. 4 Å molecular sieves를 이용하여 수분을 제거한 *endo*-DCPD (98%)와 아르곤 분위기의 글러브 박스 안에서 제조된 원하는 양의 IL 촉매를 케놀라를 이용하여 고압 반응기에 넣어준다. 반응기에 온도를 주면서 반응 압력은 9 bar, 교반 속도는 500 rpm으로 맞춘 후 정해진 온도에 도달하면 반응이 시작하였다. 반응 개시 후 20 h 경과하여 얻은 생성물은 톨루엔에 희석 후 실리카 젤과 클레이를 이용해 필터하여 IL 촉매를 제거한 다음 gas chromatography (GC, 영인과학, YL 6500)를 이용해 분석하였다. GC의 컬럼은 CP-Sil5 (Capillary 30 m × 0.32 μm × 0.25 μm)이며 검출기는 flame ionization detector (FID)를 사용하였다. GC chromatogram 신호는 면적 백분율로부터 계산하여 각각의 조건하에서 생성된 생성물의 함량을 분석하여 다음 계산방법으로 전환율을 계산하였다.

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

Table 1. The Product Distribution and Conversion of CPD/DCPD Oligomerization Under Various Experimental Conditions⁽¹⁾

| Ionic-liquid Cat. | Ionic-liquid Cat. (wt%) | Temp. | DCPD (%) | TCPD (%) | TeCPD (%) | Oligomer (%) | Conversion (%) |
|--------------------------|-------------------------|-------|----------|----------|-----------|--------------|----------------|
| DCPD | - | - | 98.1 | 1.9 | - | - | - |
| None. ⁽²⁾ | None | 150 | 69.0 | 26.8 | 4.1 | 0.1 | 29.7 |
| [TEAC]/CuCl | 10 | 145 | 48.4 | 41.2 | 10.2 | 0.2 | 50.7 |
| | 20 | 145 | 34.1 | 45.1 | 16.4 | 4.4 | 65.2 |
| [BMIC]/FeCl ₃ | 10 | 145 | 41.7 | 43.5 | 14.8 | - | 57.5 |
| | 20 | 145 | 50.0 | 17.8 | 24.8 | 7.4 | 49.0 |

⁽¹⁾ reaction condition: temperature = 145 °C, reaction time = 20 hrs, x = 0.67, pressure = 9 bar

⁽²⁾ non-catalytic Diels-Alder reaction, reaction time = 20 hrs, pressure = 9 bar

Table 2. The Effect of Reaction Temperature on Product Distribution and DCPD Conversion in the CPD/DCPD Oligomerization with Various IL Catalysts

| Temp. (°C) | Ionic-Liquid Cat. | DCPD (%) | TCPD (%) | TeCPD (%) | Oligomer (%) | Conversion (%) |
|------------|---|----------|----------|-----------|--------------|----------------|
| 155 | [TEAC] / CuCl ⁽¹⁾ | 38.5 | 47.6 | 13.1 | 0.8 | 60.8 |
| | [BMIC] / CuCl ⁽¹⁾ | 31.2 | 53.3 | 14.9 | 0.6 | 68.2 |
| | [TEAC] / FeCl ₃ ⁽²⁾ | 19.6 | 40.8 | 25.7 | 13.9 | 80.0 |
| | [BMIC] / FeCl ₃ ⁽²⁾ | 14.2 | 36.3 | 26.1 | 23.4 | 85.5 |
| 160 | [TEAC] / CuCl ⁽¹⁾ | 18.7 | 61.1 | 16.8 | 3.4 | 80.9 |
| | [BMIC] / CuCl ⁽¹⁾ | 32.0 | 42.9 | 23.5 | 1.6 | 67.4 |
| | [TEAC] / FeCl ₃ ⁽²⁾ | 15.5 | 44.6 | 26.0 | 13.9 | 84.0 |
| | [BMIC] / FeCl ₃ ⁽²⁾ | 12.3 | 31.1 | 27.8 | 28.8 | 87.5 |

⁽¹⁾ reaction condition: catalyst contents of CuCl = 20 wt%, time = 20 hrs, x = 0.67, pressure = 9 bar

⁽²⁾ reaction condition: catalyst contents of FeCl₃ = 10 wt%, time = 20 hrs, x = 0.67, pressure = 9 bar

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 촉매를 사용하지 않은 Diels-Alder 반응만으로 DCPD의 소중합을 수행하여 IL 촉매와의 성능을 비교하고자 하였다. 150 °C, 20 h 동안 무촉매 소중합 반응을 한 경우 endo-DCPD (98%)의 전환율은 29.7%, TCPD 수율이 26.8%이었다(Table 1). 반면에 다양한 촉매함량에서 CuCl 및 FeCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우가 DCPD의 전환율 측면에서 무촉매 소중합 반응보다 우수하였다. Table 1에 IL 촉매의 음이온/양이온 전구체의 몰 비(x)가 0.67이며 반응 온도는 145 °C, 반응 시간이 20 h일 때 DCPD 소중합 거동을 정리하였다. CuCl계 IL 촉매는 촉매의 함량이 증가할수록 DCPD 전환율과 TCPD의 수율이 증가하지만, FeCl₃계 IL 촉매는 오히려 DCPD 전환율과 TCPD의 수율이 감소하였다. 특히 FeCl₃계 IL 촉매를 20 wt% 사용하였을 경우에는 본 반응에서 원하지 않는 부산물인 TeCPD 및 oligomer의 수율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 IL 촉매의 루이스 산도가 DCPD와 CPD의 이량화 반응보다는 DCPD의 양이온 중합반응으로 반응이 진행되기 때문이다. Y. Yang 등이 다양한 금속 할라이드를 전구체로 한 IL의 피리딘 IR 연구에 따르면, CuCl을 전구체로 한 IL의 피리딘 흡착 wave number가 FeCl₃계보다 낮게 나타난다. 이것은 CuCl계 IL의 루이스 산도가 낮다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 CPD와 DCPD의 소중합 반응에서 TCPD의 수율을 높이기 위해서는 루이스 산도가 낮은 CuCl계 IL 촉매가 FeCl₃계 IL 촉매보다 유리하다는 것을 알 수 있다. Figure 3은 대표적인 CPD/DCPD의 소중합 반응의 반응물과 생성물의 GC 그래프를 나타내었다. 체류시간에 따라 DCPD, TCPD, TeCPD 영역까지 표기하였다. 서론에서 언급한 다양한 이성질

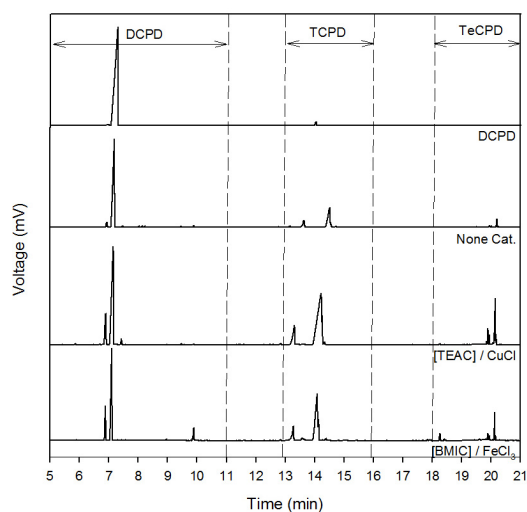


Figure 3. Typical GC graph for product of CPD/DCPD oligomerization using none catalyst and two kinds of ionic catalysts, reaction condition; temperature = 145 °C, time = 20 hrs, catalyst amount 20 wt%.

체의 존재로 생성물의 피크가 2개 이상으로 복잡하게 나타나는 것을 알 수 있다. TCPD 영역에서의 피크의 면적이 CuCl계 IL 촉매를 사용했을 때가 가장 넓은 면적으로 보여 TCPD의 수율이 가장 우수하였다.

2가지 음이온 전구체인 CuCl, FeCl₃, 양이온 전구체인 TEAC, BMIC를 조합하여 4가지 IL 촉매를 제조하고 반응온도에 대한 효과를 살펴본다(Table 2). 반응온도에 관계없이 FeCl₃계 IL 촉매의 DCPD

Table 3. The Effect of Anionic Precursor mol Fraction (x) on Product Distribution and DCPD Conversion in the CPD/DCPD Oligomerization with Various IL Catalysts⁽¹⁾

| Ionic-Liquid Cat. | Mole fraction x | DCPD (%) | TCPD (%) | TeCPD (%) | Oligomer (%) | Conversion (%) |
|--------------------------|-----------------|----------|----------|-----------|--------------|----------------|
| [TEAC]/CuCl | 0.50 | 19.4 | 52.0 | 21.5 | 7.1 | 80.2 |
| | 0.67 | 18.7 | 61.1 | 16.8 | 3.4 | 80.9 |
| | 0.33 | 16.4 | 51.2 | 24.4 | 8.0 | 83.3 |
| [BMIC]/FeCl ₃ | 0.50 | 10.1 | 36.8 | 26.8 | 26.3 | 89.7 |
| | 0.67 | 12.3 | 31.1 | 27.8 | 28.8 | 87.5 |

⁽¹⁾ reaction condition: Reaction temperature 160 °C, catalyst contents of CuCl = 20 wt%, catalyst contents of FeCl₃ = 10 wt%, time = 20 hrs, x = 0.67, pressure = 9 bar

전환율이 CuCl계 촉매에 비해서 우수하였다. 하지만 TCPD 수율 측면에서는 CuCl계 IL 촉매가 우수하였다. 특히 160 °C에서 [TEAC]/CuCl 촉매의 TCPD 수율을 61%로 얻을 수 있었다. 이것은 FeCl₃계 IL 촉매의 산도가 높아 DCPD의 전환율은 높게 이루어지지만 본 반응에서 원하지 않는 TeCPD, oligomer로의 전환이 더 일어나기 때문이다. 즉, 실험한 반응온도 범위에서 CuCl계 촉매에 비해 FeCl₃계 촉매에서 oligomer의 수율이 높게 나타났다. 또한 반응온도가 증가함에 따라서 촉매의 산도 효과도 증가하기 때문에 모든 IL 촉매에서 부산물인 TeCPD와 oligomer 함량이 증가한 것을 볼 수 있다. 반응 온도가 160 °C에서 [TEAC]/CuCl 촉매를 사용하는 경우가 DCPD 전환율과 TCPD 수율 측면에서 가장 우수하였다(전환율 80.9% TCPD 수율 61.1%).

음이온 전구체와 양이온 전구체의 몰 비(x)를 변화시켜 IL 촉매의 루이스 산도에 대한 DCPD 소중합 결과를 Table 3에 나타냈다. 산도가 비교적 낮은 [TEAC]/CuCl 촉매는 x가 증가할수록 TCPD의 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 산도가 비교적 [BMIC]/FeCl₃ 촉매는 오히려 x가 증가할수록 TCPD의 수율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 [BMIC]/FeCl₃ 촉매의 DCPD 전환율은 80% 이상으로 매우 높는데, 이것은 높은 oligomer 수율에 기인한 것이다.

이상의 결과로부터 DCPD 소중합 촉매로는 비교적 루이스 산도가 낮은 CuCl계 촉매가 적합하다. 상기 촉매를 적용할 경우에는 TCPD의 수율은 높으면서 부반응이 적게 일어나 소중합에 가장 적합하며 루이스 산도가 높은 FeCl₃계 촉매의 경우 산도가 낮은 양이온 전구체 BMIC를 이용하여 몰 비를 조절하여 산도를 낮추어줄 때 소중합에 적합하다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

촉매를 사용하지 않은 Diels-Alder 반응만으로 DCPD의 소중합을 수행하여 IL 촉매와의 성능을 비교한 결과, CuCl 및 FeCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우가 DCPD 전환율 및 TCPD 수율 측면에서 무촉매 소중합 반응보다 우수하였다. IL 촉매를 이용한 소중합 반응 결과, 촉매의 Lewis 산도가 낮은 CuCl계 촉매를 이용하면 TCPD의 수율이 높으며 부산물인 TeCPD와 oligomer의 수율을 최소화할 수 있었다. FeCl₃계 촉매의 경우, TCPD 수율을 증가시키기 위해서는 산도가 낮은 양이온 전구체를 사용하고, 음이온 전구체 몰 비(x)를 조절하여 IL 촉매의 산도를 낮추면 TCPD의 수율을 증가시킬 수 있었다. [TEAC]/CuCl계 IL 촉매를 이용하여 160 °C에서 x를 0.67로 하여 DCPD 소중합 반응을 시행하면 비교적 높은 전환율과 TCPD 수율을 얻을 수 있었다(전환율 80.9% TCPD 수율 61.1%).

감 사

This research was supported by Agency for Defense Development and BK21plus program through the National Research Foundation (NRF) of South Korea funded by the Ministry of Education (2013).

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. of PROP. & POW.*, **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. Wang, X. Zhang, J.-J. Zou, H. Han, Y. Li, and L. Wang, Acid-Catalyzed Isomerization of Tetrahydrotricyclopentadiene: Synthesis of High-Energy-Density Liquid Fuel, *Energy Fuels*, **23**, 2383-2388 (2009).
- 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).
- L. Wang, J.-J. Zou, X. Zhang, and L. Wang, Rearrangement of Tetrahydrotricyclopentadiene Using Acidic Ionic Liquid: Synthesis of Diamondoid Fuel, *Energy Fuels*, **25**, 1342-1347 (2011).
- 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).
- V. I. Pavulescu and C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **107**, 2615-2665 (2007).
- H. J. Lee, J. S. Lee, and H. S. Kim, Applications of Ionic Liquids: The State of Arts, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 129-136 (2010).

12. K. N. Marsh, A. Deer, A. C. Wu, E. Tran, and A. Klamt, Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents-A Review, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(3), 357-362 (2002).
13. K. Yoo, V. V. Namboodiri, R. S. Varma, and P. G. Smirniotis, Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene, *J. Catal.*, **222**, 511-519 (2004).
14. C.-Z. Qial, Y.-F. Zhang, J.-C. Zhang, and C.-Y. Li, Activity and stability investigation of [BMIM][AlCl₄] ionic liquid as catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene, *Appl. Catal. A: General.*, **276**, 61-66 (2004).
15. P. Wasserscheid and M. Eichmann, Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents-design and application of a continuous loop reactor, *Catal. Today*, **66**, 309-316 (2001).
16. D. Thiele and R. F. de Souza, The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **264**, 293-298 (2007).
17. H. W. Bae, J.-S. Han, S. Jung, M. Cheong, H. S. Kim, and J. S. Lee, Polymer-supported chloroaluminate catalysts for the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with methyl methacrylate, *Appl. Catal. A: General*, **331**, 34-38 (2007).
18. M. J. Earle, P. B. McCormac, and K. R. Seddon, Diels-Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate-diethyl ether mixtures, *Green Chem.*, **1**, 23-25 (1991).
19. P. A. Suarez, J. E. Dullius, S. Einloft, R. F. Souza, and J. Dupont, The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes, *Polyhedron*, **7**, 1217-1219 (1996).
20. Y. L. Yang and Y. Kou, Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe, *Chem. Comm.*, Doi: 10.1039/b311615h.
21. S. G. Kim, J. S. Han, J.-K. Jeon, and, J.-H. Yim, Ionic liquid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using various chloroaluminate complexes, *Fuel*, **137**, 109-114 (2014).