

Co/HY 제올라이트 촉매상에서 Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene 이량화를 통한 고에너지밀도 연료 제조

김종진 · 심범석 · 이가영 · 한정식* · 전종기†

공주대학교 화학공학부, *국방과학연구소
(2017년 11월 22일 접수, 2017년 12월 6일 심사, 2017년 12월 28일 채택)

Synthesis of High-energy-density Fuel through Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over Co/HY Catalyst

Jongjin Kim, Beomseok Shim, Gayoung Lee, Jeongsik Han*, and Jong-Ki Jeon†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea

*Agency for Defense Development, Dajeon 34186, Korea

(Received November 22, 2017; Revised December 6, 2017; Accepted December 28, 2017)

초 록

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (norbornadiene)의 이량체는 고에너지밀도 연료로 사용 가능하다. 본 연구의 목적은 Co 담지가 HY 제올라이트 촉매의 산특성에 미치는 영향과 norbornadiene의 이량화 반응에 미치는 영향을 고찰하는 것이다. HY 제올라이트 촉매에 코발트를 담지하면 산점의 양은 큰 변화가 없으나 산 세기는 약해졌다. 이는 Brønsted산의 감소와 Lewis산의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. HY 제올라이트와 Co/HY를 촉매로 사용하여 norbornadiene 이량화 반응을 수행한 결과, Co/HY 촉매는 HY 제올라이트 촉매보다 더 높은 norbornadiene 전환율과 norbornadiene 이량체 수율을 나타내었다. Norbornadiene 이량화 반응에서 Co/HY 촉매의 활성이 HY 촉매보다 더 높은 것은 Lewis 산점의 역할이 더 크기 때문으로 해석할 수 있다. Co/HY 촉매를 이용하여 제조한 norbornadiene 이량체의 밀도와 발열량이 문헌에 알려진 값과 잘 일치하며, 본 연구에서 제조한 norbornadiene 이량체가 고에너지밀도 연료로서 사용 가능하다는 것을 확인하였다.

Abstract

The dimer of bicyclo [2.2.1] hepta-2,5-diene (norbornadiene) can be used as a high-energy-density fuel. The purpose of this study is to investigate the effect of Co loading on the acid properties of HY zeolite catalyst and the catalytic activity in norbornadiene dimerization. When the cobalt was loaded on the HY zeolite catalyst, the amount of acid sites did not change, but the acid strength weakened. This can be attributed to the decrease in Brønsted acid site and the increase in Lewis acid site. The norbornadiene conversion and yield of norbornadiene dimer over the Co/HY catalyst showed higher than those over the HY zeolite catalyst. The higher activity of the Co/HY catalyst can be ascribed to the higher amount of Lewis acid sites over the Co/HY catalyst. Density and calorific values of the norbornadiene dimer prepared by using the Co/HY catalyst agreed well with the known values in the literature. It was confirmed that the norbornadiene dimer prepared in this study can be used as a high-energy-density fuel.

Keywords: norbornadiene, dimerization, heterogeneous catalyst, Co/HY, high energy density fuel

1. 서 론

고에너지밀도 연료(high-energy-density fuel, HEDF)는 일반적인 액체 연료에 비해 밀도가 높고 같은 부피당 발열량이 높은 액체연료를 의미한다. 우주항공 산업에서 사용되는 비행체에서는 연료탱크의 용적이 제한을 받기 때문에 높은 밀도와 발열량을 가진 고에너지밀도

연료가 필요하다.

석유 화학 공정의 부산물인 C₅ 유분인 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene, CPD)과 아세틸렌(acetylene)을 합성하여 bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene(norbornadiene, NBD)를 생산할 수 있다. NBD의 이량화 반응을 통해 norbornadiene dimer (NBDD)를 생산할 수 있다[1-3]. NBDD는 탄소/수소비가 91.25/8.75인 고분자이며 다중고리 탄화수소이기 때문에 밀도가 높고 조밀한 구조를 가진다. 또한 NBDD는 추가적인 변형 에너지를 유발하기 때문에 이상적인 고에너지밀도 연료의 후보물질로서 주목을 받고 있다[4,5]. 수소화된 NBDD (H-NBDD)는 높은 밀도(1.08 g/cm³)와 발열량(10,700 cal/cm³)을 가진다. NBDD는 NBD의 이량화 반응에 의해 생산되며, 14가지의 이성질체를 가진다

† Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Chemical Engineering, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9363 e-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

[6]. 가장 일반적으로 사용되는 NBDD 이성질체는 pentacyclic exo-t-exo NBDD (Ptxx-NBDD), hexacyclic exo-endo NBDD (Hxn-NBDD) 및 hexacyclic endo-endo NBDD (Hnn-NBDD)로 알려져 있다[3,7,8].

철, 코발트, 로듐, 및 니켈을 포함한 여러 유기금속 화합물로 이루어진 균일계 촉매가 NBD 이량화 반응을 촉진하는데 효과적인 것으로 보고되었다[6,9-11]. 이 균일계 촉매는 알킬알루미늄과 같은 환원제를 사용하여 유기 용매에 가용성인 상기 금속의 착체를 환원시킴으로써 얻어짐이 밝혀졌다. 또한, 활성종은 포스핀 리간드와의 복합체 형성에 의해 안정화된다. 하지만 반응이 종료된 후에 상기 균일계 촉매를 재사용하는 것은 매우 어렵다. 이온성 액체촉매를 사용하면 NBD 이량화 반응 후 촉매의 회수가 용이하며, 촉매의 재사용이 가능하다는 결과가 보고되었다. 그러나 이온성 액체촉매의 회수 및 재사용 중에는 NBD의 전환율과 NBDD의 수율이 현저하게 감소한다[7]. 이러한 NBDD 제조기술은 고가의 균일계 촉매를 필요로 하며 촉매의 회수와 재사용에 큰 어려움이 있다. 따라서 보다 경제적인 NBDD 제조 공정을 위해 회수와 재사용이 쉬운 불균일 촉매가 필요하다[12].

활성탄과 HZSM-5에 로듐 5-15 wt%를 담지한 불균일계 촉매가 NBD 이량화 반응을 촉진한다는 보고가 있다[13-15]. 그러나 이 결과는 고가의 로듐을 다량 포함하는 촉매를 사용한다는 단점이 있다. 본 저자들은 이전 연구에서 귀금속을 담지하지 않은 제올라이트 촉매를 사용하여 NBD 이량화 반응을 촉진할 수 있다는 결과를 발표한 바 있다[16-18]. 본 연구는 HY 제올라이트에 Co 금속을 담지한 불균일계 촉매를 사용하였으며, Co 담지량에 HY 제올라이트 촉매의 산특성에 미치는 영향과 NBD 이량화 반응에 미치는 영향을 고찰하는데 초점을 두었다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

SiO₂/Al₂O₃ 몰 비가 60인 HY 제올라이트(Zeolyst, CBV 760)를 Zeolyst Co.로부터 구입하여 550 °C에서 3 h 동안 소성한 후에 촉매 제조에 사용하였다. Co(NO₃)₂ · 6H₂O (97.0%)를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 Co 금속의 전구체로 사용하였다. Co(NO₃)₂ · 6H₂O 0.22 g을 증류수 7 mL에 완전히 용해시켰다. 이 용액의 1/3을 HY zeolite 7 g에 incipient wetness 방법을 이용하여 담지한 후에 110 °C의 오븐에서 3 h 동안 건조하였다. 담지 및 건조 과정을 세 번 반복한 후에, 담지된 촉매를 550 °C에서 3 h 소성하여 사용하였다. Co가 담지된 촉매 (Co/HY)의 Co 담지량은 0.7 wt%이다.

2.2. 촉매의 특성 분석

질소흡착 실험은 BEL Japan사의 BELSORP II를 이용하여 측정하였다. 0.1 g의 시료를 cell에 장착하고, 200 °C에서 8 h 동안 전처리 과정을 거친 후에 adsorption과 desorption을 얻었다. 시료의 비표면적은 BET 방법을 이용하여 계산하였다.

촉매의 산량과 산세기를 분석하기 위해 ammonia-temperature programmed desorption (NH₃-TPD)분석을 BEL Japan사의 BEL-CAT-B 장치를 사용하여 수행하였다. 0.05 g의 시료를 석영 반응기에 배치하고, 시료의 전처리 과정을 위해 헬륨 분위기(50 mL/min) 하에서 상온으로부터 300 °C까지 6 °C/min의 속도로 가열하였다. 시료를 300 °C에서 1 h 동안 전처리하고, 100 °C로 냉각하였다. 5% NH₃/N₂ 가스를 이용하여 50 mL/min의 흐름 하에 30 min 동안 100 °C에서 암모니아를 흡착하고, 50 mL/min의 유속으로 헬륨을 30 min 동안 흘려서 시료에 물리흡착된 암모니아를 제거하였다. 암모니아를 흡착된 시료에 헬

륨을 50 mL/min의 유속으로 흘려주면서 10 °C/min의 승온 속도로 550 °C까지 증가시켰다. 이때 탈착되는 암모니아를 열전도도 검출기로 측정하였다.

촉매의 산점 종류를 분석하기 위해 Perkin Elmer사의 Spectrum GX 장치를 사용하여 pyridine-FTIR 분석을 수행하였다. 0.013 g의 시료를 mold에 넣고 고르게 분포한 뒤, 3 ton의 압력을 가하여 디스크 형태로 제조하였다. 고온 및 진공에서 IR spectrum을 측정하기 위해 스테인레스 스틸 재질로 제작된 in-situ IR cell을 사용하였다. Window는 직경 20 mm × 두께 4 mm인 CaF₂를 사용하였고, 과열을 방지하기 위해 window 주변에 냉각수를 흘려주었다. 시료 holder와 몸체를 각각 가열할 수 있도록 제작하였으며, 온도를 프로그래밍하기 위해 온도 조절기를 이용하였다. Disk 형태의 시료를 장착시킨 IR cell은 진공 상태 (10⁻³ torr)에서 300 °C까지 가열한 후, 1 h 동안 유지하여 전처리를 진행하였다. Pyridine 증기를 상온에서 30 min 동안 시료에 흡착시켰다. 이후, 1 h 동안 진공 상태를 유지시켜 물리 흡착된 pyridine을 제거한 후에, IR cell의 온도를 100 °C부터 300 °C까지 50 °C 간격으로 상승시키면서 IR 스펙트럼을 얻었다.

2.3. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene의 이량화 반응

NBD 이량화 반응은 고온 고압용 회분식 반응기(160 mL)를 (주)한울엔지니어링에서 구입하여 사용하였다. 용매는 톨루엔을 사용하였으며, NBD : toluene의 비를 1 : 3으로 하여 반응 실험을 수행하였다. NBD 30.0 g, toluene 90.0 g 그리고 반응물대비 4.1 wt%의 촉매와 혼합하였다. 반응기에 N₂ gas를 20 bar가 되도록 채우고, 반응기의 온도를 250 °C로 상승시키고 교반속도를 300 rpm으로 설정하여 반응을 진행하였다. 2 h 간격으로 샘플을 채취하고, 수집된 샘플은 GC-MS (GC - Agilent Technologies 6890N, MS - Agilent 5973)를 사용하여 정성 분석을 수행하고, GC-FID (YL 6100 GC)를 사용하여 정량분석을 수행하였다. GC-MS 및 GC-FID에 사용한 컬럼은 각각 HP-5MS (capillary column, 60 m × 0.320 mm, 0.25 μm) 및 CP-Sil5 (capillary column, 30 m × 0.32 mm, 0.25 μm)이다. NBD 전환율, NBDD 선택도 및 수율은 각각 아래 식으로 계산하였다.

Conversion of norbornadiene (%) =

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

Selectivity to NBDD (%) =

$$\left[1 - \frac{\text{Concentration of NBDD}}{\text{Concentration of products}} \right] \times 100 \quad (2)$$

Yield of NBDD (%) =

$$\text{Conversion of norbornadiene} \times \text{Selectivity to NBDD} / 100 \quad (3)$$

2.4. 고에너지밀도 연료 제조 및 물성 측정

190 mL 용량의 고온 고압용 회분식 반응기에 상기 NBD 이량화 반응 생성물 120 g을 투입하고, Pt (5 wt%)/C 촉매(Sigma-Aldrich) 2.0 g을 투입한 후 수소화 반응을 수행하였다. 반응기의 온도는 120 °C, 반응 압력은 10 bar, 교반속도는 150 rpm이었다. 반응 시작 7 h 후에 반응 생성물을 냉각한 후 여과를 수행하여 촉매를 제거하였다. 수소화 반응물을 1 torr 이하의 진공에서 진공 증류를 수행하여 40 °C 미만의 끓는점을 갖는 용매를 제거하였다. 진공증류 후에 잔류물의 발열량을 Parr 6200 calorimeter를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Specific Surface Area and Pore Volume of Catalysts

Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_p^a (cm^3/g)
HY	786	0.34
Co/HY	775	0.32

^aMeasured at $p/p_0 = 0.99$.

Table 2. Acidity vs Catalytic Activity over HY and Co/HY Catalysts

Catalyst	Acidity ^a (mmol/g)	$I_{\text{Lewis}}/I_{\text{Brønsted}}^b$	NBD Conversion (%)	NBDD yield (%)
HY	0.22	0.40	38.5	22.2
Co/HY	0.22	2.04	57.9	27.5

Catalyst : 4.1 wt%, Solvent : toluene, Reaction time : 12h, RPM : 300, Reaction time : 8 h

^aAmount of desorbed NH_3 during NH_3 -TPD

^bRatio of peaks intensities at 1450 cm^{-1} (Lewis acid site) and 1542 cm^{-1} (Brønsted acid site).

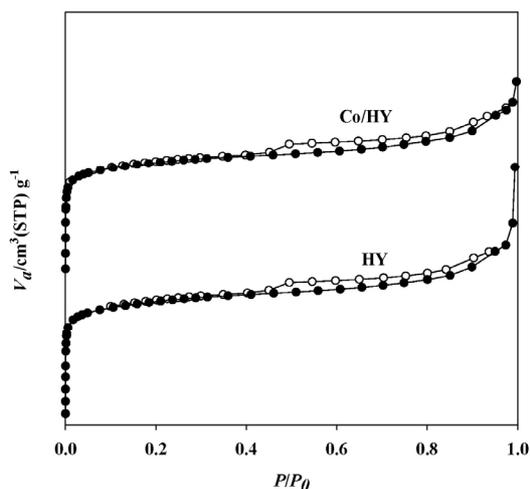


Figure 1. N_2 adsorption-desorption isotherms of HY and Co/HY catalysts (filled symbols : adsorption isotherms, open symbols : desorption isotherms).

3. 결과 및 토론

3.1. 촉매 특성 분석 결과

HY 제올라이트에 Co 담지가 촉매의 BET 표면적과 기공 부피에 미치는 영향을 Table 1에 나타내었다. HY 제올라이트 촉매의 표면적과 기공의 크기는 각각 $786 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다. 코발트를 담지한 촉매는 BET 표면적과 기공 부피가 각각 $775 \text{ m}^2/\text{g}$ 및 $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 나타나서 HY 제올라이트에 비해서 약간 감소한 것으로 나타났다. 이는 코발트가 HY 제올라이트의 외부표면과 미세기공의 입구를 일부 막기 때문에 표면적과 기공의 부피가 약간 감소한 것으로 해석할 수 있다.

Figure 1에서 보이듯이 HY 제올라이트 촉매의 질소흡착 등온선은 IUPAC 분류에서 Type 1의 형태(Langmuir형)를 보이는데, 이는 micropore를 가지는 기공이 발달되었음을 의미한다. Co/HY 촉매의 질소흡착 등온선도 HY 제올라이트 촉매의 질소흡착 등온선과 큰 차이를 보이지 않으며, 코발트를 담지한 이후에 기공 구조에 영향을 받지 않았음을 알 수 있다.

촉매의 산 세기와 산점의 양을 분석하기 위해 NH_3 -TPD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 2와 Table 2에 나타내었다. NH_3 -TPD 분

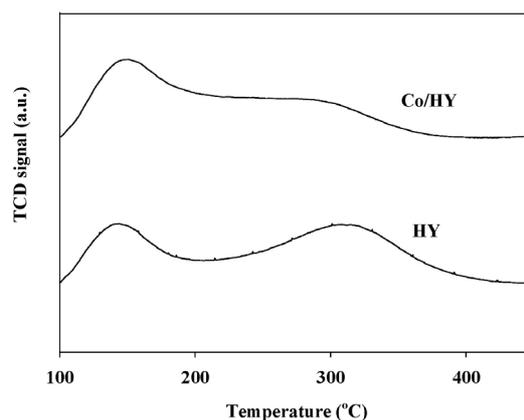


Figure 2. NH_3 -TPD profiles of HY and Co/HY catalysts.

석 결과의 peak 적분 면적은 암모니아의 탈착량을 나타내는 것으로, 산점의 양과 비례한다. 또한 peak이 나타난 온도는 촉매가 가진 산의 세기로 분석할 수 있다. HY 제올라이트 촉매는 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 두 개의 뚜렷한 peak를 보인다. 즉 HY 촉매는 약한 세기의 산점과 강한 세기의 산점을 동시에 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ peak의 면적은 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ peak의 면적보다 더 넓은데, 이는 강한 세기의 산점의 양이 약한 세기의 산점의 양보다 더 많다는 것을 의미한다. HY 제올라이트에 코발트를 담지한 후에 산점의 총량은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다(Table 1). 그러나 NH_3 -TPD profile에는 뚜렷한 변화가 나타났다. Co/HY 촉매의 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 peak는 HY 제올라이트의 peak보다 그 면적이 더 커진 반면에 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 peak는 HY 제올라이트 촉매의 peak에 비해서 훨씬 작게 나타났다. 즉, Co/HY 촉매는 HY보다 약한 세기의 산점이 증가한 반면에 강한 세기의 산점이 감소한 것을 알 수 있다. 즉, 코발트를 담지한 후에 산점의 세기는 HY 제올라이트에 비해 훨씬 약해진 것을 알 수 있다.

제올라이트 촉매의 NH_3 -TPD profile로부터 Brønsted 산점과 Lewis 산점을 구분하는 것은 매우 어렵다고 알려져 있다[19]. Pyridine-IR 분석을 통해서 촉매 표면의 Brønsted 산점과 Lewis 산점을 구분할 수 있다[20]. Figure 3은 Co/HY 촉매를 이용하여 온도에 따른 Py-IR 스펙트럼 결과를 나타냈다. 일반적으로 제올라이트의 Py-IR 스펙트럼의 1450 cm^{-1} 부근과 $1590\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$ 영역에는 비공유 전자쌍을 받을 수 있는 산점인 Lewis 산점과 silanol group (Si-OH)에 수소 결합으로 되

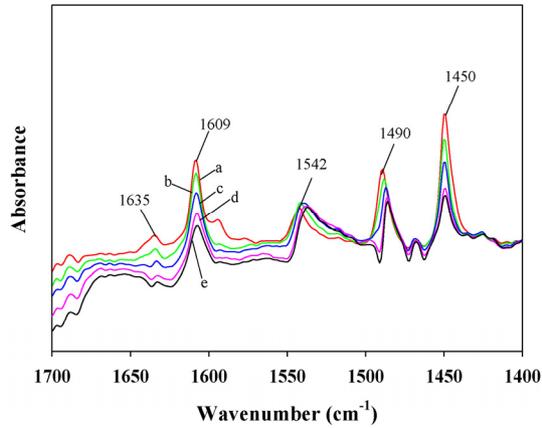


Figure 3. Infrared spectra of adsorbed pyridine over Co/HY catalyst under a vacuum (10^{-3} torr) (a : 100 °C, b : 150 °C, c : 200 °C, d : 250 °C, and e : 300 °C).

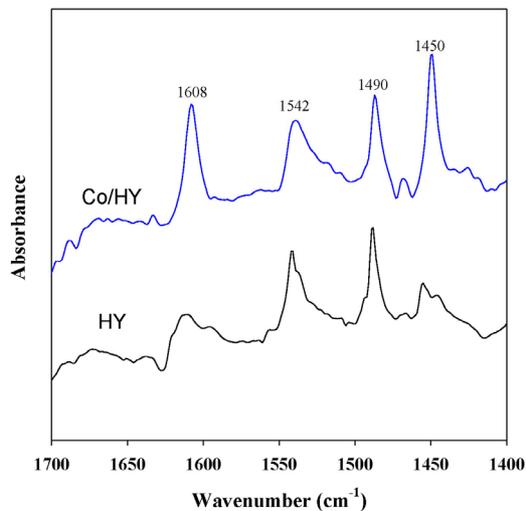


Figure 4. Infrared spectra of adsorbed pyridine over HY and Co/HY catalysts at 200 °C under a vacuum (10^{-3} torr).

어 있는 약한 세기의 결합으로 인한 H 산점 peak가 동시에 나타나서 구분하기 어려운 경우가 있다. H 산점은 매우 약한 산점이기 때문에 온도를 증가시키면 쉽게 분해가 되는 산점이다. 따라서 Lewis 산점과 H 산점의 정확한 구별을 위해 Py-IR 분석은 온도를 상승시켜 측정을 하였으며, 온도 변화에 따른 peak의 변화 여부로 산의 종류를 구분할 수 있다[21-24]. 온도를 300 °C까지 증가시켰을 때 거의 사라지는 1590 cm^{-1} 피크는 H 산점으로 보인다. Co/HY 촉매의 Py-IR 스펙트럼에서 온도가 300 °C까지 증가하여도 4개의 피크가 사라지지 않고 뚜렷하게 유지된다. 이들 중에서 1450 cm^{-1} 과 1609 cm^{-1} 에 나타난 peak들은 Lewis산의 특성 peak라고 볼 수 있다. 또한 1542 cm^{-1} 에서 나타나는 peak도 온도가 300 °C까지 증가하여도 크기가 그대로 유지되며, 이는 Brønsted산의 특성 peak이다. 한편, 1490 cm^{-1} 에서 나타나는 peak는 Brønsted산과 Lewis산이 동시에 나타나는 peak이다[21].

HY 제올라이트 촉매와 Co/HY촉매의 Py-IR 분석 결과 중에서 200 °C에서 얻은 결과를 Figure 4에 비교하였다. HY 제올라이트와 Co/HY 촉매는 둘 다 1452 cm^{-1} 과 1542 cm^{-1} 에 peak를 보여서 Lewis 산점과 Brønsted 산점을 가지는 것으로 알 수 있다. 그러나 두 촉매의 Py-IR

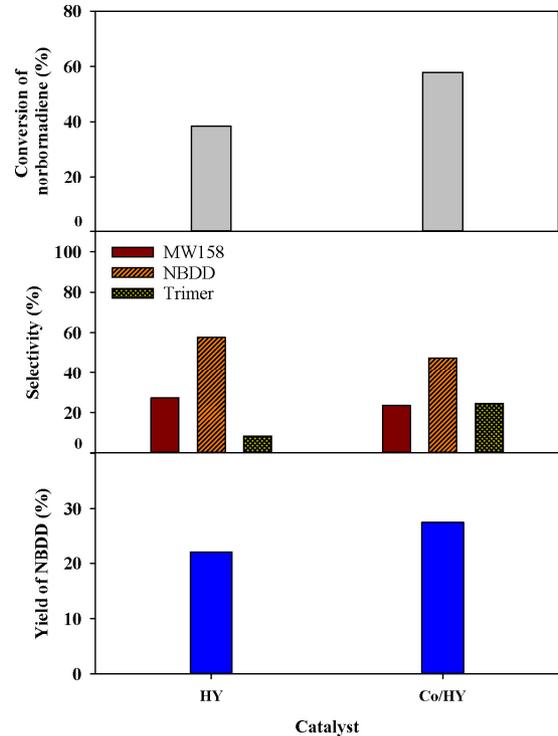


Figure 5. Conversion, selectivity and yield during norbornadiene cyclodimerization over HY and Co/HY catalysts (Reaction conditions: norbornadiene 90 g, catalyst 3.85 g, toluene 32.6 mL, reaction temperature 250 °C, stirring speed 300 RPM, reaction time 8 h).

스펙트럼에서 뚜렷한 차이를 발견할 수 있는데, Co/HY 촉매는 Brønsted 산점 특성 peak (1542 cm^{-1})의 크기에 비해 Lewis 산점 특성 peak (1450 cm^{-1} 및 1608 cm^{-1}) 크기가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이를 명확하게 하기 위하여 1450 cm^{-1} 와 1542 cm^{-1} 의 peak들을 기준으로 Lewis산/Brønsted산의 비를 구해서 Table 2에 나타냈다. HY 제올라이트 촉매상에서 Lewis산/Brønsted산의 비는 0.4이었으나 Co/HY 촉매상에서는 2.04로 크게 증가한 것을 알 수 있다. Py-IR 결과와 NH_3 -TPD 결과를 함께 해석을 하면, 코발트를 담지한 후에 약한 산점의 양이 증가하고 강한 산점의 양이 감소한 원인이 Brønsted산의 감소와 Lewis산의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다.

3.2. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene의 이량화 반응

Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (NBD) 이량화 반응은 250 °C의 반응 조건에서 NBD대비 4.1 wt%의 촉매, 300 rpm의 교반 속도로 회분식 반응기에서 수행되었다. 용매로서 톨루엔(NBD/톨루엔 무게비 = 3)을 사용하였다. 촉매를 사용하지 않은 열반응의 경우, NBD는 8 h의 반응 시간 동안 거의 반응하지 않았다. HY 제올라이트와 Co/HY 촉매를 사용하여 NBD 이량화 반응을 수행할 때, NBD 이량체 외에도 삼량체 또한 생성될 수 있음이 확인되었다. GC-MS 분석 결과, 분자량 158의 부산물이 생성되어 톨루엔과 시클로펜타디엔의 반응생성물이 부생될 수 있음을 확인하였다. 시클로펜타디엔의 형성은 고체 산 촉매를 통한 NBD의 분해에 기인한다. 이 부산물은 MW158로 명명하였다.

Figure 5에 HY 제올라이트 또는 Co/HY를 촉매로 사용하여 NBD 이량화 반응을 수행한 결과를 비교하였다. 반응이 8 h 동안 진행된 Co/HY 촉매는 HY 제올라이트 촉매보다 더 높은 NBD 전환율을 나타

내었다. 생성물의 선택도를 살펴보면, Co/HY 촉매상에서 NBD 이량체의 선택도는 HY 촉매의 경우보다 약간 낮지만, 삼량체를 포함한 소중합체의 선택도는 Co/HY 촉매상에서 더 높은 것을 알 수 있다. 결과적으로 Co/HY 촉매의 NBDD의 수율은 HY 촉매의 경우보다 높은 것으로 나타났다. 고체산 촉매를 이용한 다중고리 화합물의 소중합 반응은 촉매의 기공 특성과 산점의 특성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1,25,26]. 특히 기공의 크기가 큰 촉매일수록 반응물과 생성물의 분자 확산에 유리하여, 다중고리 화합물의 소중합 반응이 효과적으로 촉진된다고 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 두 촉매는 미세기공을 보유한 촉매이며, Co/HY 촉매가 기공 표면적 및 기공 부피가 약간 작다. 따라서 Co/HY 촉매의 활성이 더 우수한 원인은 산 특성에 기인한다고 할 수 있다. NH₃-TPD 및 Py-IR을 통해 확인한 바에 의하면 Co/HY 촉매의 산량은 HY 촉매와 유사하고, 산 세기는 HY 촉매에 비해 더 약하다. 반면에 Co/HY 촉매 상에는 Lewis 산점이 HY 촉매보다 상대적으로 더 많은 것을 알 수 있다. 즉, NBD 이량화 반응에서 Co/HY 촉매의 활성이 HY 촉매보다 더 높은 것은 Lewis 산점의 역할이 더 크기 때문으로 해석할 수 있다.

3.3. 수소화된 NBDD의 고에너지밀도 연료로서의 특성 분석

회분식 반응기에서 Pt (5 wt%)/C 촉매를 이용하여 NBD 이량화 반응 생성물의 수소화 반응을 수행하였다. 수소화 반응 후에 여과를 통해서 촉매를 제거하고, 1 torr 이하의 진공에서 증류를 수행하여 용매를 제거하였다. 진공증류 후에 얻은 수소화된 NBDD (H-NBDD)의 밀도와 발열량을 측정된 결과, 각각 1.07 g/cm³ 및 10,900 cal/cm³이었다. 문헌에 의하면, Rh 등을 포함하는 유기금속착물로 구성된 균일계 촉매를 사용하여 NBDD를 제조하고 이를 수소화하여 얻은 H-NBDD는 이성질체에 따라서 1.02-1.08 g/cm³ 범위의 밀도와 10,500-12,300 cal/cm³ 범위의 발열량을 갖는다고 알려져 있다[3]. Co/HY 촉매를 이용하여 제조한 H-NBDD의 밀도와 발열량이 문헌에 알려진 값과 잘 일치하며, 이에 따라 본 연구에서 제조한 H-NBDD가 고에너지밀도 연료로서 사용 가능하다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

HY 제올라이트 촉매에 코발트를 담지하면 산점의 양은 큰 변화가 없으나, 약한 산점의 양이 증가하고 강한 산점의 양이 감소하여 산 세기가 약해졌다. 이는 Brønsted산의 감소와 Lewis산의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. HY 제올라이트와 Co/HY를 촉매로 사용하여 NBD 이량화 반응을 수행한 결과, Co/HY 촉매는 HY 제올라이트 촉매보다 더 높은 NBD 전환율과 NBDD 수율을 나타내었다. NBD 이량화 반응에서 Co/HY 촉매의 활성이 HY 촉매보다 더 높은 것은 Lewis 산점의 역할이 더 크기 때문으로 해석할 수 있다. Co/HY 촉매를 이용하여 제조한 H-NBDD의 밀도와 발열량이 문헌에 알려진 값과 잘 일치하며, 본 연구에서 제조한 H-NBDD가 고에너지밀도 연료로서 사용 가능하다는 것을 확인하였다.

감 사

이 연구는 국방과학연구소의 기초 연구 프로그램 재정지원으로 수행되었습니다.

References

1. J. J. Zou, Y. Xu, X. Zhang, and L. Wang, Isomerization of endo-dicyclopentadiene using Al-grafted MCM-41, *Appl. Catal. A*, **421-422**, 79-85 (2012).
2. E. Dalk and A. Dastan, Synthesis of cyclopentadiene derivatives by retro-Diels-Alder reaction of norbornadiene derivatives. *Tetrahedron*, **71**, 1966-1970 (2015).
3. B. H. Jeong and J. S. Han, Preparation of polycyclic hydrocarbon compounds by dimerization reaction of norbornadiene, *J. Korean Soc. Propulsion Eng.*, **5**, 190-193 (2007).
4. E. Xing, Z. Mi, C. Xin, L. Wang, and X. Zhang, Endo- to exo-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites, *J. Mol. Catal. A*, **231**, 161-167 (2005).
5. 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).
6. N. M. Dao, Water-assisted selective methoxycarbonylation of 1,6-hexanediamine with dimethyl carbonate, MS Thesis, Kyung Hee University, Seoul, Korea (2008).
7. M. D. Nguyen, L. V. Nguyen, J. S. Lee, J. S. Han, B. H. Jeong, M. S. Cheong, H. S. Kim, and H. J. Kang, Promoting effect of AlCl₃ on the Fe-catalyzed dimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 1364-1368 (2008).
8. Y. Wu, Y. Xue, and C. K. Kim, Computational studies on the dimers and the thermal dimerization of norbornadiene, *J. Comput. Chem.*, **29**, 1250-1258 (2007).
9. G. Zoche, Dimerization Process, *US Patent* 3,377,398 (1966).
10. A. Schneider, H. K. Myers, and G. Suld, Dimerization of norbornadiene to a mixture of exo-endo and endo-endo hexacyclic dimers, *US Patent* 4,275,254 (1981).
11. Y. Watanabe, T. Mitsudo, and S. W. Zhang, Pentacyclic hydrocarbon compound and halogenated pentacyclic hydrocarbon compound, and preparation processes thereof, *US Patent* 5,608,131 (1995).
12. M. D. Nguyen, L. V. Nguyen, E. H. Jeon, J. H. Kim, M. Cheong, H. S. Kim, and J. S. Lee, Fe-containing ionic liquids as catalysts for the dimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene, *J. Catal.*, **258**, 5-13 (2008).
13. N. F. Goldshleger, B. L. Azbel, Y. L. Isakov, E. S. Shpiro, and K. M. Minachev, Cyclodimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene in the presence of rhodium containing zeolite catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1235-1242 (1997).
14. N. F. Gol'dshleger, B. L. Azbel, Y. L. Isakov, E. S. Shpiro, and K. M. Minachev, Selective rhodium-containing zeolite catalysts for cyclodimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene, *J. Mol. Catal. A*, **106**, 159-168 (1996).
15. 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).
16. B. H. Jeong, J. Han, J. K. Jeon, E. Park, and K. Jeong, Method for preparing norbornadiene dimer using heterogeneous catalyst, *Korea Patent* 10-1616071 (2016).
17. K. Jeong, J. Kim, J. Han, B. Jeong, and J. K. Jeon, Dimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over various zeolite catalysts, *Top. Catal.*, **60**, 743-749 (2017).

18. K. Jeong, J. Kim, J. Han, B. Jeong, and J. K. Jeon, Synthesis of high-energy-density fuel through the dimerization of bicyclo [2.2.1]hepta-2,5-diene over a nanoporous catalyst, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 8255-8259 (2017).
19. M. Niwa and N. Katada, New method for the temperature programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: A review, *Chem. Rec.*, **13**, 432-455 (2013).
20. W. E. Farneth and R. J. Gorte, Methods for characterizing zeolite acidity, *Chemical Rev.*, **95**, 615-635 (1995).
21. E. O. Lee, S. Y. Yun, Y. K. Park, S. Y. Jeong, J. S. Han, and J. K. Jeon, Selective hydroisomerization of n-dodecane over platinum supported on SAPO-11, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 775-780 (2014).
22. B. Chakraborty and B. Viswanathan, Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption, *Catal Today*, **49**, 253-260 (1999).
23. G. T. Palomino, J. J. C. Pascual, M. R. Delgado, J. B. Parra, and C. O. Arian, FT-IR studies on the acidity of gallium-substituted mesoporous MCM-41 silica, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 145-150 (2004).
24. M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, and L. Pasupulety, In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides, *Colloids Surf. A*, **190**, 261-274 (2001).
25. J. Kim, J. Han, T. S. Kwon, Y. K. Park, and J. K. Jeon, Oligomerization and isomerization of dicyclopentadiene over mesoporous materials produced from zeolite beta, *Catal. Today*, **232**, 69-74 (2014).
26. K. Y. Kwak, M. S. Kim, D. W. Lee, Y. H. Cho, J. 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).