

## 디메틸시클로펜타디엔의 수소화 및 이성화반응 연구

정병훈 · 한정식 · 이정호\* · 김성보\* · 이범재\*\*†

국방과학연구소

305-600 대전시 유성구 유성우체국 사서함 35-1

\*한국화학연구원 화학기술부

305-600 대전시 유성구 장동 100

\*\*충남대학교 정밀공업화학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2005년 7월 25일 접수, 2005년 9월 22일 채택)

## Study on the Hydrogenation and Isomerization Reaction of Dimethylcyclopentadiene

Byung Hun Jeong, Jeong Sik Han, Jeong Ho Lee\*, Seong Bo Kim\* and Bum Jae Lee\*\*†

Agency for Defense Development, P.O. Box 35-1, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Department of Fine Chemical Engineering, ChungNam National University, 220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 25 July 2005; accepted 22 September 2005)

### 요 약

이중고리형 불포화탄화수소 화합물인 methylcyclopentadiene dimer(MCPD)의 수소화 및 이성화반응에 관한 연구를 행하였다. Exo 화합물은 2단계의 수소화반응 후에 이성화반응에 의해 제조되었다. 수소 1몰이 첨가되는 1차 수소화 반응은 100 °C이상의 반응온도에서는 다이머가 분해되어 모노머가 생성이 증가되었다. 1차 수소화 반응에 의하여 DHDMCPD[dihydrodi(methylcyclopentadiene)]가 생성된 후 2차 수소화반응을 진행하여 THDMCPD[tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)]를 제조하였는데, 2차 반응온도조절에 의해 exo와 endo 비율이 변화되었다. 공정개선을 위하여 2단 가열반응기를 사용함으로 연속식 1, 2차 수소화 조건을 확립하였고 또한 endo THDMCPD로부터 exo 형태로의 이성화반응에 할로겐화 알루미늄과 같은 할로겐화 금속촉매와 고체산 촉매를 사용하여 촉매의 활성을 비교하였다.

**Abstract** – The study on the hydrogenation and isomerization of unsaturated bicyclic hydrocarbon compounds using methylcyclopentadiene dimer (MCPD) was carried out. Exo compound was prepared through isomerization reaction after two hydrogenation reaction steps. In the first hydrogenation reaction which needs one mole of hydrogen, the formation rate of monomer was increased as dimer was decomposed at reaction temperature above 100°C. At first hydrogenation, DHDMCPD [dihydrodi(methylcyclopentadiene)] was formed and second hydrogenation was proceeded to produce THDMCPD [tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)], the ratio of exo to endo THDMCPD was varied by the control of 2nd hydrogenation temperature. To improve the process, continuous 1st and 2nd hydrogenation conditions were established by using the 2nd stage heat controllable reactor. Also, catalytic activities were compared by the use of halogenized aluminum, metal halides and solid acids catalysts on the isomerization reaction from endo to exo THDMCPD.

**Key words:** Dimethylcyclopentadiene, Hydrogenation, Isomerization, Second Stage Heat Controllable Reactor, Halogenized Aluminum

### 1. 서 론

이중고리형 시클로헥산을 이용한 연구는 Eijikman이 니켈 촉매를 사용해서 dicyclopentadiene(DCPD)의 수소화반응 연구를 처음으로 수행하여, DCPD는 먼저 dihydrodicyclopentadiene(DHDCPD)로 전환되며 그 후에 tetrahydrodicyclopentadiene(THDCPD)로 된다는 것

을 밝혔다. 이후 여러 연구자가 DCPD의 수소화반응 연구를 수행하였다[1, 2]. Mark 등[3]은 DCPD로부터 DHDCPD 생성을 위한 반응 속도는 DHDCPD로부터 endo-THDCPD로의 전환에 비해 8배 빠름을 제안하였다.

수소화반응에서 생성된 THDCPD는 주로 endo 형태의 수소화된 THDCPD가 주로 생성되므로 exo 형태를 얻기 위해서는 이성화반응이 필요하다. 현재 이성화반응에는 루이스산 촉매인 황산,  $AlCl_3$ 와 같은 촉매가 주로 사용되므로 현장에서 취급이 어렵고 생성물로

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

부터 촉매를 분리하는 공정이 추가되는 문제점이 있다. 그러므로 이러한 문제점을 개선하기 위하여 수소화반응으로부터 얻어지는 endo 형태의 THDCPD를 이성화반응을 이용하여 exo 형태로 전환하기 위해 보다 사용이 용이하고 제조공정의 단순화가 가능한 촉매의 연구가 필요한 실정이다.

고체산 촉매들은 이러한 문제를 해결할 수 있는 가능성을 지닌 적절한 촉매로 제안되고 있다. 제올라이트[4, 5], ZSM-5, alumina, mesoporous silica[6] 등은 벤젠, 페놀, 나프탈렌과 포름알데히드, tert butyl, benzyl 화합물과의 선택적 alkylation 촉매로 연구되고 있다. 또한, 아니솔, 벤젠, para-자일렌의 아실화반응은 heteropoly acid[7], sulfate zirconia[8], Nafion/silica[9],  $AlCl_3$ 와 같은 Lewis 산 촉매 대신에 Brönstead 산 촉매로 사용되었다.

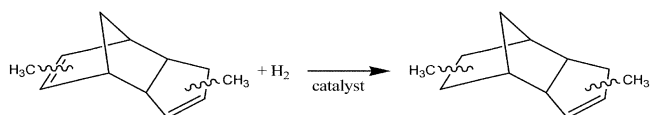
본 연구에서는 THDCPD에 비해 인화점이 높아지고 점도가 낮아지는 특성이 있으나 반응특성이 보고되지 않은 exo 형태의 tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)(THDMCPD)를 제조하기 위하여 DCPD에 비해 메틸기가 2개 있는 methylcyclopentadiene dimer(MCPD)를 원료로 사용하여 1, 2차 수소화반응 시켜 주로 생성된 endo 형태의 THDMCPD를 이성화반응 하였다. 반응 조건에 따른 MCPD의 수소화반응 특성을 비교 검토하였고, 2단 가열반응기를 고안하여 연속 수소화반응이 가능하도록 공정을 개선하였으며, THDMCPD의 이성화 촉매로서 루이스산인 halogenized aluminum과 Brönstead 산 특성이 있는 몇 가지 고체 산 촉매를 이용하여 이성화반응의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

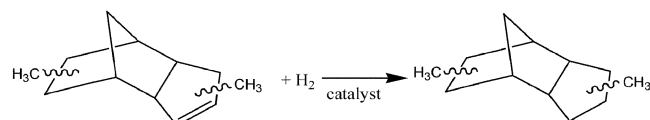
### 2-1. MCPD의 수소화반응

MCPD의 1, 2차 수소화 반응은 아래의 반응식 1, 2에 나타내었다.

MCPD의 수소화반응은 Fig. 1과 같은 연속반응장치 내의 상하로 2단 가열장치가 장착된 촉매반응기(직경길이,  $40 \times 450$  mm)에 수소화촉매를 충전하고 반응온도( $30-250^\circ\text{C}$ )와 수소압력( $2.5-20\text{ kg/cm}^2$ )을 조절한 후 고압 액체 정량펌프를 사용하여 반응기 상부로부터 반응물을 시간당 일정하게(공간속도,  $0.2-1.0/\text{hr.g}$ ) 주입하였다. 배출구로부터 얻어진 반응혼합물을 Capillary column (HP-1.  $50\text{ m} \times 0.2\text{ mm} \times 0.11\text{ m}$ , Crosslinked 5% PH ME Siloxane) 이 장착된 GC/FID(DONAM Instrument)에 의해 반응물을 정량 분석하였다.



Scheme 1. Hydrogenation reaction of MCPD.



Scheme 2. Hydrogenation reaction of DHDMCPD.

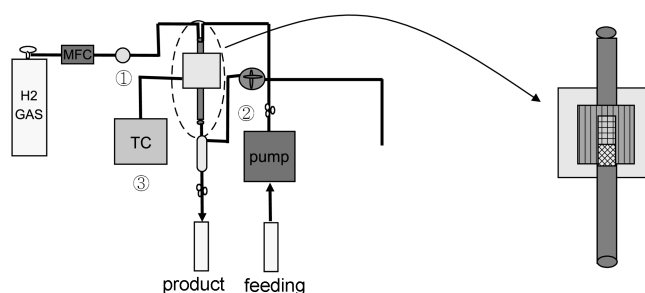
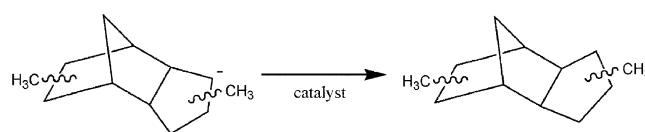


Fig. 1. Apparatus for continuous hydrogenation of MCPD.

1. Manometer
2. BPR(back pressure regulator)
3. TC(thermal controller)



Scheme 3. Isomerization reaction of endo-THDMCPD.

### 2-2. Endo-tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)의 이성화 반응

아래의 반응식 3에 endo-THDMCPD가 exo-THDMCPD로 전환되는 이성화반응식을 나타내었다.

Methylcyclopentadiene dimer의 수소화반응에서 얻어진 Endo-tetrahydrodi(methyl cyclopentadiene) 25 g과 중량백분율로 10%의 촉매를 Fig. 2에 나타난 비와 같이 250 ml 3구 플라스크에 넣고 원하는 온도( $50, 200^\circ\text{C}$ )까지 승온한 후 수소압력 없이 반응을 진행하였다. 반응이 종료한 다음 촉매를 여과하고 여액을 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

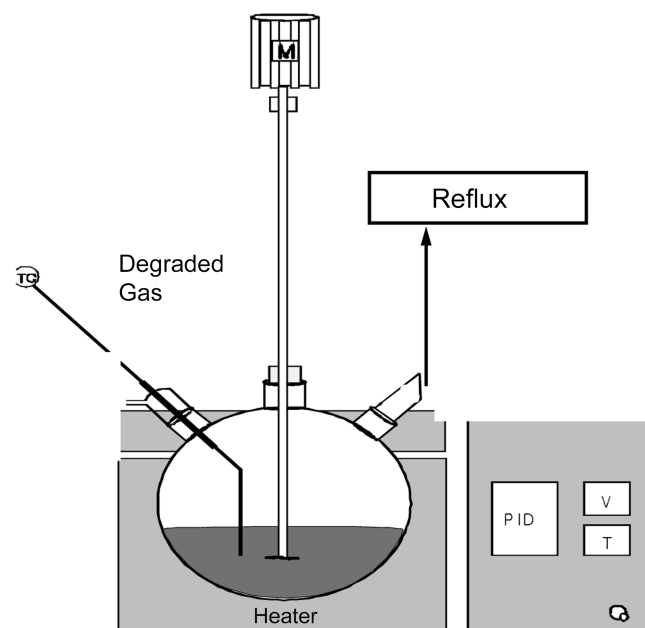


Fig. 2. Apparatus for the isomerization of endo-THDMCPD.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. DHDMCPD의 제조

이중고리인 MCPD(methylcyclopentadiene dimer)는 온도가 높으면 methyl cyclopentane으로 분해되므로 초기 반응온도의 결정은 매우 중요하다. 그러므로 MCPD로부터 1몰의 수소가 첨가되어 생성되는 1차 수소화반응의 주요 생성물인 dihydro di(methylcyclopentadiene) (DHDMCPD)로의 수소화 반응은 적절한 반응온도의 선정이 필요할 것으로 예상되어 반응온도에 따른 분해 정도를 검토하였다. Fig. 1과 같은 수소화반응기 내의 길이가 450 mm인 촉매반응기에 Pd/Alumina(Pd함량: 0.5%, NE Chemcat. corp HD-101) 촉매를 모두 충전하여 반응온도에 따른 수소화반응을 검토한 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 100 °C 이상의 온도에서는 DHDMCPD로의 전환율은 크게 증가하였으나 분해생성물도 급격히 증가하였다.

또한 반응온도 이외에 수소화반응에 영향을 주는 변수로는 수소압력이므로 앞에서 결정된 모노머로의 분해가 가장 적으며 전환율이 높은 100 °C의 반응온도에서 적절한 반응압력의 영향을 검토한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응압력의 증가에 따라 전환율이 증가하였으며 5 kg/cm<sup>2</sup> 이상의 수소압력에서 DHDMCPD로의 전환율 증가가 높았다.

수소화반응에서 다른 하나의 변수인 공간속도의 영향을 검토한

Table 1. Decomposed product of MCPD depending on reaction temperature Reaction condition - space velocity: 0.5/hr.g, hydrogen pressure: 5 kg/cm<sup>2</sup>

Reaction Temp.(°C)	Conversion to DHDMCPD (%)	Decomposed product (%)
30	24	0.99
50	27	1.10
70	64	1.16
100	79	1.86
150	86	5.39

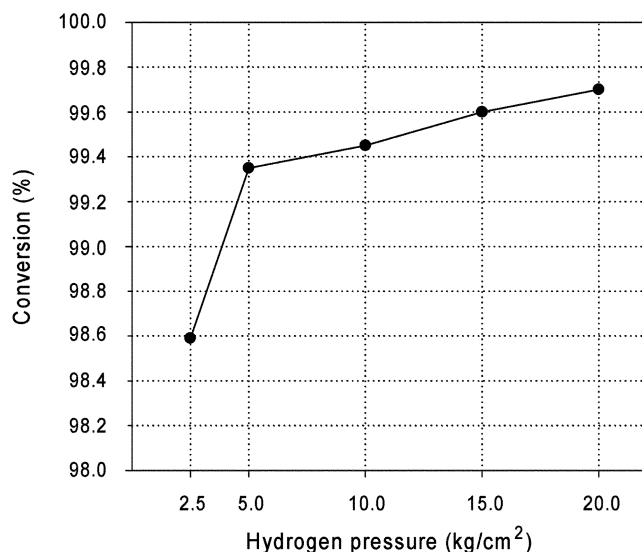


Fig. 3. Effect of hydrogen pressure on the first hydrogenation of MCPD.

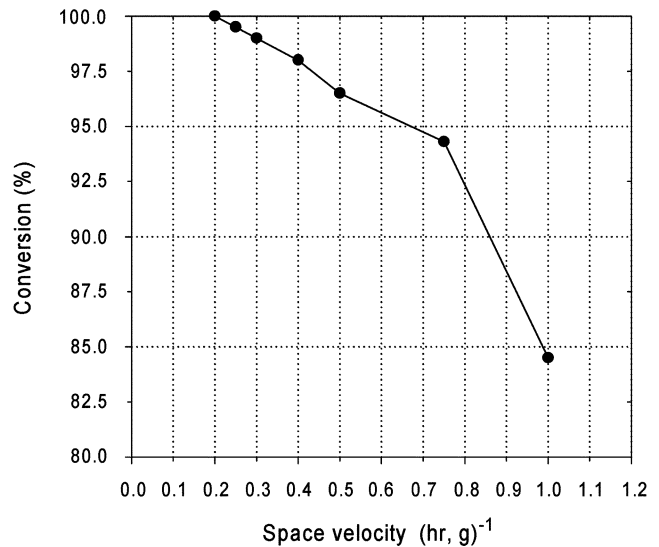


Fig. 4. Effect of space velocity on the first hydrogenation of MCPD.

결과 Fig. 4과 같이 0.4/hr.g 이상의 공간속도에서 DHDMCPD로의 전환율이 크게 감소하였다.

#### 3-2. DHDMCPD의 수소화반응

앞의 1차 수소화반응의 최적조건에서 얻어진 DHDMCPD를 사용한 2차 수소화반응의 생성물인 THDMCPD의 수율에 가장 큰 영향을 주는 반응온도의 영향을 검토하였다. 1차 수소화에서 얻어진 DHDMCPD를 Fig. 1에서 0.5% Pd/Alumina 촉매가 충전된 450 mm 길이의 반응기를 5 kg/cm<sup>2</sup> 수소압력하에서 0.5/hr.g의 공간속도로 1회 통과시킴으로 2차 수소화를 실시하였다. 반응온도의 영향을 검토한 결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도에 따라 반응성은 많은 차이를 보였으며 200 °C 이상에서 거의 100%에 가깝게 THDMCPD로 전환되었다.

특히 반응온도에 따라 THDMCPD로의 전환율뿐만 아니라 Fig. 6과 같이 생성되는 exo-THDMCPD와 endo-THDMCPD의 비율도 크게 영향을 받았다.

#### 3-3. 연속 수소화 반응

앞절에서 언급한 바와 같이 연속반응시스템에 의해 반응을 진행하는 경우에 endo 형태의 THDMCPD의 제조를 위해 초기에 모노머로 분해되는 반응 때문에 1차 수소화반응은 100 °C에서, 2차 수소화반응은 200 °C에서 진행되었다. 그러므로 공정에서 2번에 나누어 반응을 진행해야 하는 공정을 개선하기 위해 수소화반응을 Fig. 1에서 0.5% Pd/Alumina 촉매가 충전된 450 mm길이 반응기 상부의 50%를 100 °C, 하부의 50%를 200-250 °C로 반응온도를 2단으로 조절한 후 5 kg/cm<sup>2</sup> 수소압력과 0.5/hr.g의 공간속도로 1회 통과시킴으로 연속수소화 반응을 진행한 결과는 Table 2와 같았다. 연속수소화는 이성화촉매 없이도 2차 수소화반응온도가 증가함에 따라 exo-THDMCPD로의 전환율이 증가하는 것은 온도와 촉매효과로 나누어 볼 수 있는데 본 연구에서는 온도효과가 크다는 것을 나타낸다. 유사한 예로 THDCPD의 경우에 문헌에 의하면 수소화촉

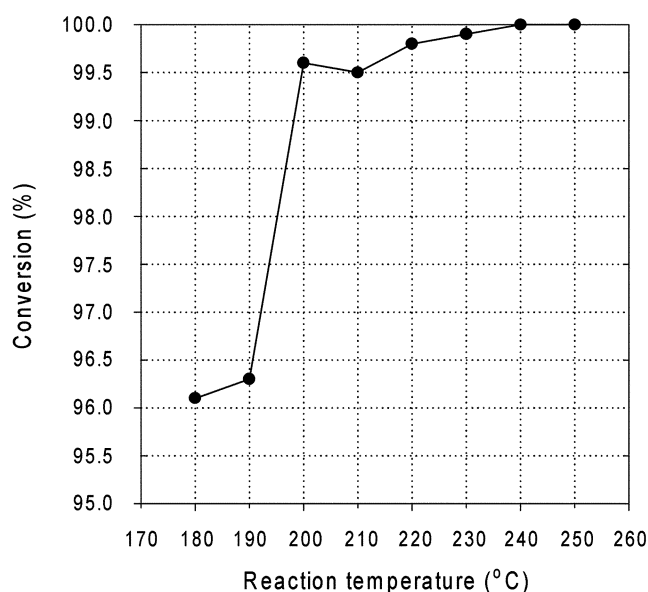


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the hydrogenation of DHDMCPD.

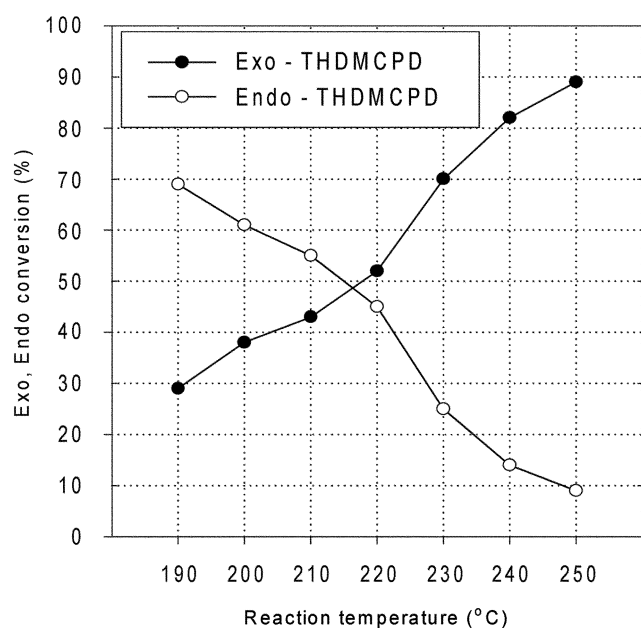


Fig. 6. Effect of hydrogenation temperature on the ratio of exo to endo THDMCPD.

매(Ni/Kieselguhr) 사용시 반응물이 이성화 site를 비활성화시킴으로 exo 수율이 증가하는 것은 촉매 효과가 아니라 온도효과라고 보고 되었다[10]. 3-2절의 batch 반응시 동일온도의 exo 수율보다 약 50% 감소하는데, 이는 연속반응기에 의한 수소화 시 촉매와의 접촉시간이 batch 반응시보다 50% 적었기 때문으로 사료 된다.

#### 3-4. Endo-tetrahydrodi(methylcyclopentadiene)의 이성화 반응

수소화반응으로부터 얻어진 주로 endo-THDMCPD를 포함하는 반응물을 일반적으로 이성화 반응 촉매로 잘 알려진 루이스산인  $AlCl_3$ 와 주로 Brönsted 산점을 갖는 제오라이트 및 벤토나이트 등의 층상 구조를 갖는 고체산 촉매를 사용하여 반응성을 비교하였다. 이성화반응은 수소압력 없이 Fig. 2와 같은 batch 반응기에서 실시하였으며, 실험 조건 및 결과를 정리한 Table 3에서 보는 바와 같이  $AlCl_3$  촉매의 활성이 다른 고체산 촉매에 비해 월등히 좋은 반응성을 보였다.

앞에서 본 바와 같이 이성화반응은  $AlCl_3$ 와 같은 루이스산촉매의 활성이 우수하므로 이와 유사한 구조를 갖는 여러 종류의 촉매 활성을 검토한 결과 Table 4와 같이 할로겐화알루미늄 촉매들이 가장 높은 활성을 보였으며 할로젠 대신에  $[OCH(CH_3)_2]_3$ 로 치환시킨 알루미늄 촉매는 효과가 거의 없었고, metal chloride에서 Al 대신에 금속을 변화시킨  $FeCl_2$ ,  $ZnCl_2$  촉매들은 낮은 활성을 보였다. 따라

Table 3. Comparison of various acid catalysts on the isomerization of endo-THDMCPD

Catalyst	Conversion (%) at 50°C	Conversion (%) at 200°C
$AlCl_3$	95.45	Catalyst decomposed
Montmorillonite K 10	7.4	27.1
Montmorillonite KSF	8.2	29.5
ZSM-5	8.6	34.7

Catalyst: 10 wt%, Reaction temperature: 50 °C, 200 °C, Reaction time: 12 hr

Table 4. Effect of Lewis acid catalysts on the isomerization of endo-THDMCPD

Catalyst	Conversion (%)
$AlCl_3$	95.45
$AlBr_3$	96.88
$AlI_3$	94.20
$Al[OCH(CH_3)_2]_3$	1.52
$FeCl_2$	8.60
$ZnCl_2$	4.73

Catalyst: 10 wt%, Reaction temperature: 50 °C, Reaction time: 12 hr

Table 2. Preparation of THDMCPD from the continuous hydrogenation reaction

1st hydrogenation temperature (°C)	2nd hydrogenation temperature (°C)	Conversion (%)	Exo-THDMCPD (%)	Endo-THDMCPD (%)
100	200	90.04	26.85	73.15
100	210	91.60	29.14	70.86
100	220	93.66	31.42	68.58
100	230	95.42	33.19	66.81
100	240	96.80	35.74	64.26
100	250	99.83	45.78	54.22

서 금속 양이온으로는  $Al^{3+}$  음이온으로는 halide가 조합된 촉매가 전환율이 높았다. 그러나  $AlCl_3$ 는 낮은 표면적과 반응시 뭉쳐지고 반응 후 촉매분리에 어려운 문제점은 해결할 수 없었는데, 이를 개선하는 연구가 필요한 실정이다.

#### 4. 결 론

MCPD의 1, 2차 수소화반응을 통하여 THDMCPD를 얻고, 이를 이성화반응에 의해 exo-THDMCPD로 전환하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) MCPD의 1차 수소화 반응에서 반응온도  $100^{\circ}C$  이상에서는 모노머로의 분해가 크게 증가하여 THDMCPD 제조는 2단계의 수소화반응에 의해 제조되어야 함을 알 수 있었다.

(2) DHDMCPD를 이용한 2차 수소화 반응은  $200^{\circ}C$  이상에서 THDMCPD로 거의 완전하게 전환이 되었으며 반응온도를 증가시키면 exo-THDMCPD의 생성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

(3) 기존의 1, 2차 수소화로 구분된 2회의 batch 반응을 2단 가열 반응기를 이용하여 1회 연속 수소화반응으로 대체할 수 있었으며 연속공정 시 실험조건을 선정하였다.

(4) 연속 수소화 반응에서 얻어진 endo 형태의 THDMCPD를 사용하여 이성화반응을 수행한 결과 이성화반응 촉매로는 할로겐화알루미늄 촉매가 가장 우수하였다.

#### 사용기호

DCPD	: dicyclopentadiene
DHDCPD	: dihydrodicyclopentadiene
THDCPD	: tetrahydrodicyclopentadiene
MCPD	: methylcyclopentadiene dimer
DHDMCPD	: dihydro di(methylcyclopentadiene)
THDMCPD	: tetrahydro di(methylcyclopentadiene)

#### 참고문헌

1. Alder, K. and Sein, G., "Polymerization of Cyclic Hydrocarbons, VII. The Energy Content of Polymeric Cyclopentadienes, a Contribution to the Strain Theory," *Ber.*, **67B**, 613-634(1934).
2. Pirsch, J., "Solvents for Organic," *Ber.*, **67B**, 1115-1142(1934).
3. Mark, H. F., McKetta, A. and Pithmer, D. J., *Kirkothmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1968).
4. Armengol, E., Corma, A., Garcia, H. and Primo, J., "Acid Zeolites As Catalysts in Organic Reactions, Tert-Butylation of Anthracene, Naphthalene and Thianthrene," *A. Primo, J.*, **149**(2), 411-423(1997).
5. Miller, J. M., Goodchild, M., Lakshmi, J. I., Wails, D. and Hartman, J. S., "Friedel-Crafts Catalysis Using Supported Reagents, Synthesis, Characterization and Catalytic Application of  $ZnCl_2$  Supported on Fluoride-Modified Sol-gel Derived Aluminosilicates," *J. S., Catal. Lett.*, **63**(3/4), 199-204(1999).
6. Jun, S. and Ryoo, R., "Aluminum Impregnation Into Mesoporous Silica Molecular Sieves for Catalytic Application to Friedel-Crafts Alkylation," *J. Catal.*, **195**(2), 237-243(2000).
7. Izumi, Y., Onaka, M. and Urabe, K., "Alkali Metal Salts and Ammonium Salts of Keggin-Type Heteropolyacids as Solid Catalysts for Liquid-Phase Friedel-Crafts Reactions," *Appl. Catal. A*, **132**(1), 127-140(1995).
8. Quasching, V., Deutch, J., Druska, P., Niclas, H. J. and Kemnitz, E., "Properties of Modified Zirconia Used as Friedel-Crafts-Acylation Catalysts," *J. Catal.*, **177**(2), 164-174(1998).
9. Heidekum, A., Hamm, M. A. and Hoelderich, F., "Nafion/Silica Composite Material Reveals High Catalytic Potential in Acylation Reactions," *J. Catal.*, **188**(1), 230-232(1999).
10. Janoski, E. J., Schneider, A. and Ware, R. E., "Process for Isomerization of Tetrahydrodicyclopentadiene," U.S. Patent No. 4,288,644 (1981).