(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0052421
(43) 공개일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/22 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
C07C 13/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/222 (2013.01)
B01J 29/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0148090
(22) 출원일자 2017년11월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
조영훈
서울특별시 서초구 동광로 105, A동 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 10 항

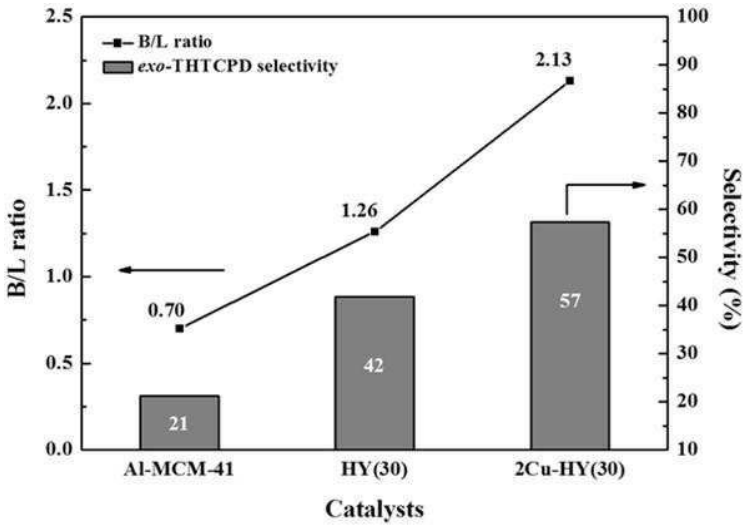
(54) 발명의 명칭 **브뢴스테드 산점을 강화시킨 고체 산 제올라이트 촉매를 이용한 테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 이성질체 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 구리 담지를 통해 브뢴스테드 산점이 강화된 제올라이트 촉매를 이용하여 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 이성질체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, endo-THTCPD의 이성화 반응에 불균질계 고체 산 촉매로 구리를 담지한 제올라이트 촉매를 사용함으로써, 브뢴스테드 산점 강화를 통해 exo-THTCPD의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 불균질계 고체 산 촉매의 사용으로 인하여, 종래 균질계 $AlCl_3$ 촉매 및 용매 사용에 따른 문제점인 환경 유해성 문제를 해결할 수 있으며, 불균질계 촉매의 장점인 분리 공정의 불필요성을 바탕으로 공정 시설의 간소화 및 제조 시간 단축 효과와 같은 공정 개선을 기대할 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C07C 13/62 (2013.01)
B01J 2229/20 (2013.01)
C07C 2529/40 (2013.01)
(72) 발명자
이성호
서울특별시 강서구 양천로14길 61, 201동 1303호

한정식
대전광역시 유성구 은구비남로 34, 812동 1101호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016M3D1A1021143
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 프랙탈 구조 알케미 촉매를 이용한 과산화수소 및 암모니아 합성 반응시스템 개발 및 반응 메커니즘 해석
기 여 율 1/1
주관기관 한국과학기술연구소
연구기간 2016.05.01 ~ 2022.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)를 구리가 담지된 제올라이트 촉매와 이성화 반응시키는 단계;를 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 구리가 담지되지 않은 제올라이트 대비 브뢴스테드 산점이 강화된 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 구리는 상기 제올라이트 대비 0.5 내지 10 중량%가 담지된 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 HZSM-5, ZSM-5, 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 HY 및 모더나이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제올라이트의 실리카와 알루미나 몰비(SiO2/Al2O3)는 10 내지 80인 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 반응물 총 중량에 대하여 10-30 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이성화 반응은 회분식 반응기에서 진행되는 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이성화 반응은 100 내지 300 ℃의 반응 온도에서 1 내지 9 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 조성물.

청구항 10

엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 및 구리가 담지된 제올라이트 촉매를 유효성분으로 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 제조용 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리 담지를 통해 브뢴스테드 산점이 강화된 제올라이트 촉매를 이용하여 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 이성질체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene, 이하에서는 "DCPD"라 지칭되기도 함)은 원유 정제처리 후 생성되는 부산물 또는 납사와 가스 오일의 수중 크래킹 반응을 통해 얻어진다. 현재 DCPD는 많은 양이 일반 석유 수지 제품의 원료로 주로 사용되고 있으나 보다 효율적으로 이용하기 위하여 이를 고부가가치의 연료인 고밀도 액체연료로서 사용하기 위한 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 고밀도 액체연료란 용적이 제한적인 항공기, 미사일, 로켓 등에서 단위부피당 탑재 연료량이 증가되는 연료이다. 고밀도 액체연료로 사용되기 위해서는 밀도가 등유보다 높으며(0.8 g/ml 이상) 에너지 함량 또한 높아야 하고 어는점이 낮아야(-20 ℃ 이하) 한다. 이러한 연료의 특성을 가지기 위해서는 구조적으로 치밀하며 높은 변형 에너지를 가지는 C_3, C_4, C_5 등으로 이루어진 고리형 구조를 구성성분으로 가지는 것이 바람직하다.

[0004] 고밀도 액체 연료 중 엑소-테트라하이드로디(사이클로펜타디엔) [exo-tetrahydrodi(cyclopentadiene), 이하에서는 exo-THDCP로 지칭되기도 함]을 원료로 하는 JP-10의 경우 구조적 특성으로 인해 높은 밀도와 에너지 함량(0.94 g/ml, 150,000 BTU/gal)을 나타내며 현재 미국 해군 및 공군의 미사일의 연료로 사용되고 있다.

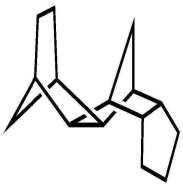
[0005] 최근 JP-10에 비하여 밀도 및 에너지 함량이 더욱 높은 연료의 개발에 관심이 증폭되고 있다. DCPD와 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene, 이하에서는 "CPD"라 지칭되기도 함)의 소중합 반응을 통해 생성되는 트리사이클로펜타디엔 (tricyclopentadiene, 이하에서는 "TCPD"라 지칭되기도 함)의 경우 고밀도 에너지 연료의 원료로 사용 가능성이 높다. DCPD로부터 생성된 TCPD는 2개의 이중 결합이 존재하며 이로 인해 반응성이 높아 연료로서 사용가능성을 높이기 위해 수소화 반응을 거쳐 안정화 시킨다.

[0006] 하지만, 이로 인해 생성된 테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) [tetrahydrotri(cyclopentadiene), 이하에서는 "THTCPD"로 지칭함]의 경우 상온에서 고체이며 연료로서의 활용 가능성이 떨어진다. 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)[endo-tetrahydrotri(cyclopentadiene), 이하에서는 "endo-THTCPD"로 지칭되기도 함]의 연료로서 사용 가능성을 높이기 위해서는 이성화 반응을 거쳐 엑소 이성질체로 전환시켜 주어야 한다.

[0007] 이성화 반응을 통해 생성된 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)[exo-tetrahydrotri(cyclopentadiene), 이하에서는 "exo-THTCPD"로 지칭되기도 함]의 경우 JP-10보다 향상된 밀도 및 에너지 함량(1.04 g/ml, 160,000 BTU/gal)을 가져 고밀도 에너지 연료로 활용 가능성이 높다.

[0008] Endo-THTCPD의 이성화는 Wagner-Meerwein 재배열을 통해 exo-THTCPD으로 전환된다. Endo-THTCPD의 경우 DCPD와 CPD의 소중합 과정 중 DCPD의 노르보닐기(norbonyl)와 CPD의 딜스-알더반응(Diels-Alder reaction)으로 생성되며 THTCPD의 주성분이 된다. 이와 같이 생성된 THTCPD의 구조는 화학식 1과 같이 양 말단에 노르보닐기와 사이클로펜틸기(cyclopentyl)를 동시에 가지고 있으며 탄소 양이온 생성에 있어 노르보닐기가 유리하여 노르보닐기에서 생성되는 탄소 양이온에 의해 이성화 반응이 진행된다.

[0009] [화학식 1]

[0010] 

[0011] 현재까지 endo-THTCPD의 이성화 반응은 균질계 염화알루미늄 ($AlCl_3$) 촉매만이 이용되어 왔다. $AlCl_3$ 촉매는 위해성 물질로 환경에 악영향을 미치며 $AlCl_3$ 촉매를 이용하기 위해서는 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 클로라이드 등 클로라이드 계열의 용매를 사용해야만 하기 때문에 추가적인 문제를 야기 시킬 수 있다.

[0012] 또한, 균질계 촉매로 작용하는 $AlCl_3$의 경우 반응 후 별도의 분리 공정을 필요로 하기 때문에 공정의 경제성 또한 저감시킨다. 따라서 endo-THTCPD의 이성화 반응에 적합한 불균질계 고체 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1040969호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 불균질계 고체 산 촉매로서, 구리가 담지된 제올라이트 촉매를 이용함으로써 endo-THTCPD를 이성화하여 exo-THTCPD를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[0016] 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)를 구리가 담지된 제올라이트 촉매와 이성화 반응시키는 단계;를 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법을 제공한다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 구리가 담지되지 않은 제올라이트 대비 브뢴스테드 산점이 강화된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따르면, 상기 구리는 상기 제올라이트 대비 0.5 내지 10 중량%가 담지될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트는 HZSM-5, ZSM-5, 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 HY 및 모더나이트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트의 실리카와 알루미나 몰비(SiO_2/Al_2O_3)는 10 내지 80일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따르면, 상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 반응물 총 중량에 대하여 10-30 중량%로 사용될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따르면, 상기 이성화 반응은 회분식 반응기에서 진행될 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 상기 이성화 반응은 100 내지 300 ℃의 반응 온도에서 1 내지 9 시간 동안 수행될 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 조성물을 제공한다.

[0025] 본 발명은 또한, 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 및 구리가 담지된 제올라이트 촉매를 유효성분으로 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 제조용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, endo-THTCPD의 이성화 반응에 불균질계 고체 산 촉매로 구리를 담지한 제올라이트 촉매를 사용함으로써, 브뢴스테드 산점 강화를 통해 exo-THTCPD의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 불균질계 고체 산 촉매의 사용으로 인하여, 종래 균질계 $AlCl_3$ 촉매 및 용매 사용에 따른 문제점인 환경 유해성 문제를 해결할 수 있으며, 불균질계 촉매의 장점인 분리 공정의 불필요성을 바탕으로 공정 시설의 간소화 및 제조 시간 단축 효과와 같은 공정 개선을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매의 암모니아 흡탈착 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매를 퓨리에 변환 적외선법으로 분석한 결과로서, 각 촉매들의 브뢴스테드 및 루이스 산점의 세기 정도를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매를 사용하여 endo-THTCPD의 이성화 반응을 수행 시 exo-THTCPD로 전환되는 반응의 endo-THTCPD 전환율, exo-THTCPD 수율 및 기타 C_{15}, C_{10}, C_5 계열의 생성물 수율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매들의 브뢴스테드 및 루이스 산의 비율에 따른 exo-THTCPD의 선택도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명은 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)을 이성화하여 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 본 발명에서는 종래 불균질계 고체 산 촉매로 사용되어 왔던 제올라이트의 브뢴스테드 산점을 강화시킴으로써 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)으로부터 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)을 높은 전환률 및 수율로 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 한다.

[0030] 이를 위해, 본 발명은 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)를 구리가 담지된 제올라이트 촉매와 이성화 반응시키는 단계;를 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 제조방법을 제공한다.

[0031] 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 종래 제올라이트 대비 브뢴스테드 산점이 강화된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0032] 이때, 상기 구리는 상기 제올라이트 대비 0.5 내지 10 중량%가 담지되는 것이 바람직하다. 상기 구리의 담지량이 상기 하한치 미만이면 브뢴스테드 산점 강화 효과가 미미하여 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 생산 수율 상승 효과가 미미하다는 문제가 있으며, 상기 구리의 담지량이 상기 상한치를 초과하면, 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔)의 생산 수율이 더이상 증가하지 않는다는 문제가 있다.

[0033] 본 발명에서 사용되는 제올라이트는 촉매의 담지체로서 통상적으로 사용되는 것으로, 예를 들어 HZSM-5, ZSM-5, 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 HY 및 모더나이트로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0034] 또한, 상기 제올라이트의 실리카와 알루미나 몰비(SiO_2/Al_2O_3)는 10 내지 80인 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 상기 구리가 담지된 제올라이트 촉매는 반응물 총 중량에 대하여 10-30 중량%로 사용되는 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따른 상기 이성화 반응은 회분식 반응기에서 진행될 수 있으며, 상기 이성화 반응은 100 내지 300 ℃의 반응 온도에서 1 내지 9 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0037] 본 발명은 또한, 상기 제조방법에 의해 제조된 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 조성물을 제공한다.

[0038] 본 발명은 또한, 엔도-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 및 구리가 담지된 제올라이트 촉매를 유효성분으로 포함하는 엑소-테트라하이드로트리(사이클로펜타디엔) 제조용 조성물을 제공한다.

[0040] 이하에서는 바람직한 실시예 등을 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0042] **실시예 1. 구리 담지 제올라이트 촉매의 제조(2Cu-HY(30))**

[0043] Si/Al 몰비가 30인 Zeolyst International 사 (USA)의 Y 제올라이트에 2 중량%의 구리가 담지되도록 구리 전구체인 질산염 구리를 증류수 500 ml에 넣고 2시간 동안 교반시킨 후, 회전증발기(rotary evaporator)로 건조시켰으며, 잔여 구조 형성 물질을 제거하기 위하여 550 ℃에서 6시간 소성하여, 구리가 담지된 수소 형태의 Y 제올

라이트를 제조하였다.

[0045] **비교예 1. HY 제올라이트의 제조(HY(30))**

[0046] Si/Al 몰비가 30인 Zeolyst International 사 (USA)의 Y 제올라이트를 사용하였으며, 잔여 구조 형성 물질을 제거하기 위하여 550 ℃에서 6시간 소성하여 수소 형태의 Y 제올라이트로 전환하여 사용하였다.

[0048] **비교예 2. Al-MCM-41 촉매의 제조**

[0049] 메조 기공 알루미나 실리케이트 Al-MCM-41 촉매를 졸-겔 방법을 이용하여 제조하였다. Al-MCM-41 촉매의 경우 실리콘 전구체로 테트라에틸 오르토실리케이트 (tetraethyl orthosilicate, 이하에서는 "TEOS"라 지칭되기도 함), 알루미늄 전구체로 황산알루미늄(aluminum sulfate)을 사용하였으며 구조 형성 물질로는 세틸트리메틸암모늄브로마이드 (cetyltrimethyl ammoniumbromide, 이하에서는 "CTAB"이라 지칭되기도 함)를, 침전제로서 암모니아 수용액을 사용하였다. Al-MCM-41의 제조는 CTAB 수용액에 알루미늄 전구체 수용액을 완전히 혼합한 후 제조하고자 하는 Si/Al 비율의 실리콘 전구체를 혼합하여 1시간 교반 시킨 후, 암모니아 수용액을 이용하여 pH를 10.5로 맞추고 추가적으로 1시간 동안 교반시켰다. 이후 생성된 침전물을 증류수를 이용하여 세척 및 여과시키고 70℃에서 12시간 건조 한 다음, 분쇄 후 공기 분위기에서 550℃에서 6시간 동안 소성하여 제조하였다.

[0051] 이하에서는 상기 촉매들을 사용하여 endo-THTCPD의 이성화 반응을 통해 exo-THTCPD를 제조하는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0052] 본 발명에 있어서 고온 이성화 반응 설비는 예를 들면 압력계, 온도계, 가열 히터 및 응축조 등이 갖추어진 회분식 반응기로 구성된다.

[0053] 본 발명에 사용될 수 있는 상기 예시적인 회분식 반응기에 있어서, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 이성화 반응 촉매를 각각 충진하고 반응물인 endo-THTCPD를 투입한 후 공기와의 접촉을 막기 위하여 반응기를 완전히 실링 후 질소를 이용하여 반응기 내부 잔여 공기를 제거하고 반응 실험을 진행하였다.

[0055] **실험예 1. 암모니아 흡탈착 분석(NH_3-TPD)**

[0056] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매에 대하여 암모니아 흡탈착 분석을 수행하였으며, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 이러한 암모니아 흡찰착 분석은 하기 실험예 3에서 도출한 endo-THTCPD의 전환율을 설명하는 보충 자료로 사용하였다. 측정 결과, 비교예 1에 따른 HY 제올라이트를 제외한 나머지 두 촉매는 모두 350 내지 400 ℃의 온도 영역에서 뚜렷한 강산성 피크가 관찰되지 않았고, 200 내지 300 ℃ 영역에서 넓은 약산성 피크만이 뚜렷하게 관찰되었다. 즉, 비교예 1에 따른 HY 제올라이트 촉매만이 약산성, 강산성을 동시에 가지고 있는 촉매인 것으로 나타났다.

[0058] **실험예 2. 피리딘을 흡착시킨 퓨리에 변환 적외선법 분석 (Fourier Transform Infrared)**

[0059] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매를 피리딘을 흡착시켜 퓨리에 변환 적외선법으로 분석하여, 각 촉매들의 브뢴스테드 및 루이스 산점의 세기 정도를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0060] 측정 결과, 비교예 2에 따른 메조 기공 Al-MCM-41 촉매의 경우, 브뢴스테드 산에 비해 루이스산의 비율이 뚜렷하게 높게 나타났으며, 비교예 1에 따른 HY 제올라이트의 경우 루이스 산의 피크의 세기가 소폭 줄어든 반면, 브뢴스테드 산의 피크 세기가 늘어났다. 본 발명의 실시예 1에 따른 구리가 담지된 HY 제올라이트의 경우, 루이스 산 피크의 세기가 대폭 줄어든 반면, 브뢴스테드 산 피크의 세기는 비교예 1 내지 2에 따른 촉매에 비해 뚜렷하게 늘어남을 확인하였는바, 본 발명의 실시예 1에 따라 HY 제올라이트에 구리를 담지할 경우, 브뢴스테드 산성이 대폭 강화된다는 것을 확인하였다.

[0062] **실험예 3. endo-THTCPD 전환율, exo-THTCPD 수율 및 기타 C_{15}, C_{10}, C_5 계열의 생성물 수율 분석**

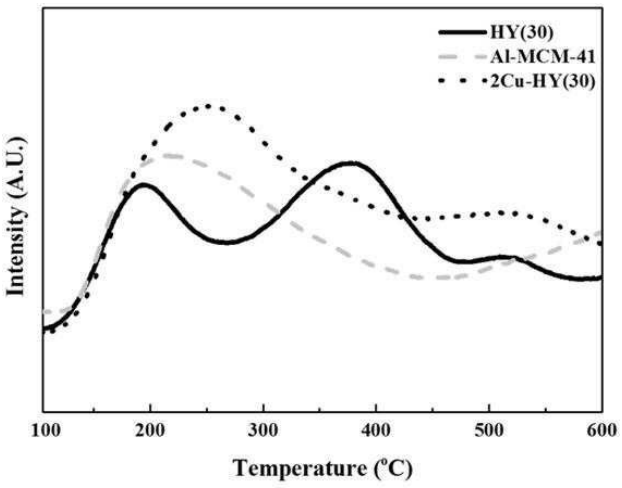
[0063] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에 따른 촉매를 사용하여 endo-THTCPD의 이성화 반응을 수행 시 exo-THTCPD로 전환되는 반응의 endo-THTCPD 전환율, exo-THTCPD 수율 및 기타 C_{15}, C_{10}, C_5 계열의 생성물 수율을 측정하여 하기 도 3에 나타내었으며, 상기 촉매들의 브뢴스테드 및 루이스 산의 비율에 따른 exo-THTCPD의 선택도를 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

[0064] 측정 결과, 비교예 1에 따른 HY 촉매를 사용할 경우 endo-THTCPD의 전환율이 가장 높게 나타났다. 이를 통해 endo-THTCPD의 전환율은 하기 도 1에 나타낸 암모니아 흡탈착 분석(NH_3-TPD)에서 도출된 산의 세기와 비례함을 확인하였다. 그러나 exo-THTCPD의 수율은 본 발명의 실시예 1에 따라 CU를 담지한 2CU-HY(30) 촉매에서 가장 높게 나타났으며 선택도 또한 가장 높게 나타났는바, 이는 비교에 1에 따른 HY(30) 촉매 대비 브뢴스테드 산점이 증대되었기 때문이다. 비교예 2에 따른 Al-MCM-41 촉매의 경우, 다른 촉매에 비해 기공크기가 큰 메조포러스 촉매임에도 불구하고, 브뢴스테드 산성의 세기가 가장 낮았는바, 결과적으로 exo-THTCPD의 수율 또한 가장 낮게 나타났다.

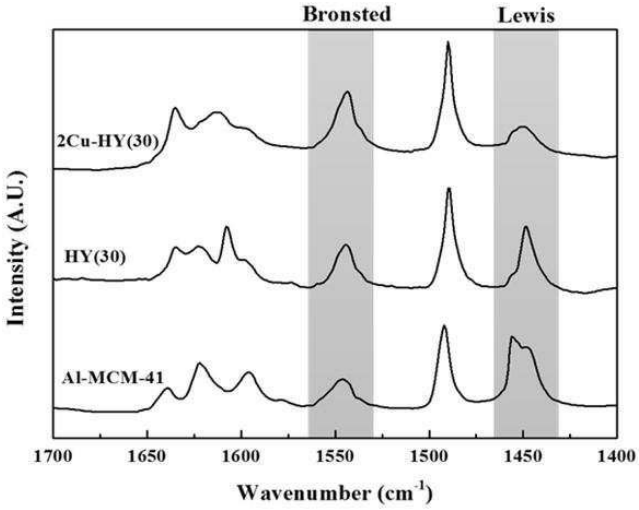
[0066] 결론적으로, 본 발명에 따라 제올라이트에 구리를 담지할 경우, 브뢴스테드 산성의 세기가 강하게 발현되고, 이러한 특성으로 인하여 exo-THTCPD의 수율 및 선택도가 크게 향상됨을 확인하였다. 즉 본 발명에 따르면, endo-THTCPD의 이성화 반응에 불균질계 고체 산 촉매로 구리를 담지한 제올라이트 촉매를 사용함으로써, 브뢴스테드 산점 강화를 통해 exo-THTCPD의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 불균질계 고체 산 촉매의 사용으로 인하여, 종래 균질계 $AlCl_3$ 촉매 및 용매 사용에 따른 문제점인 환경 유해성 문제를 해결할 수 있으며, 불균질계 촉매의 장점인 분리 공정의 불필요성을 바탕으로 공정 시설의 간소화 및 제조 시간 단축과 같은 공정 개선 효과가 기대된다.

도면

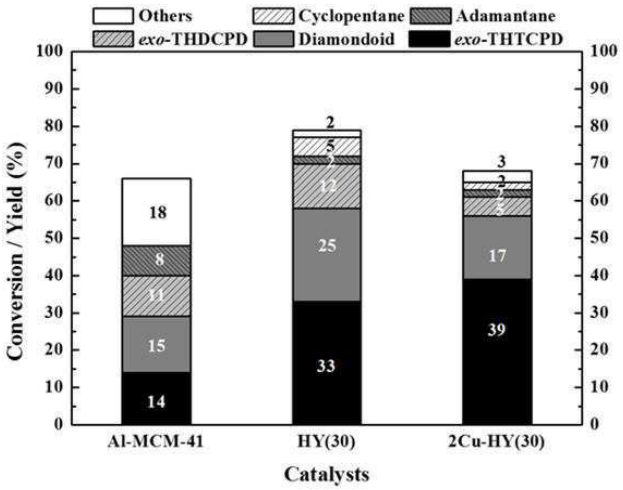
도면1



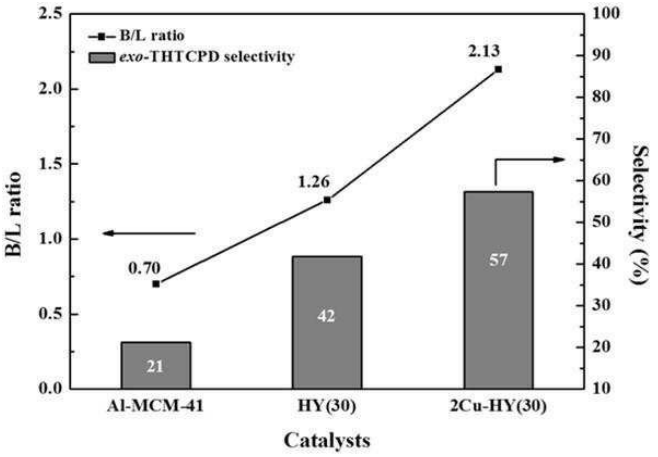
도면2


Bronsted
Lewis
2Cu-HY(30)
HY(30)
Al-MCM-41
Intensity (A.U.)
1700
1650
1600
1550
1500
1450
1400
Wavenumber (cm-1)

도면3


Others
Cyclopentane
Adamantane
exo-THDCPD
Diamondoid
exo-THTCPD
Conversion / Yield (%)
Al-MCM-41
HY(30)
2Cu-HY(30)
Catalysts
18
8
11
15
14
2
5
3
12
25
33
3
2
2
17
39

도면4


B/L ratio
exo-THTCPD selectivity
B/L ratio
Selectivity (%)
0.70
1.26
2.13
21
42
57
Al-MCM-41
HY(30)
2Cu-HY(30)
Catalysts