



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0027140
(43) 공개일자 2017년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0123696
(22) 출원일자 2015년09월01일
심사청구일자 2015년09월01일

(71) 출원인
건양대학교산학협력단
충청남도 논산시 대학로 121 (내동)
(72) 발명자
고문규
대전광역시 서구 둔산로 155 크로바아파트 113동 1101호
신은진
제주특별자치도 제주시 우도면 우도해안길 816
(74) 대리인
김대영

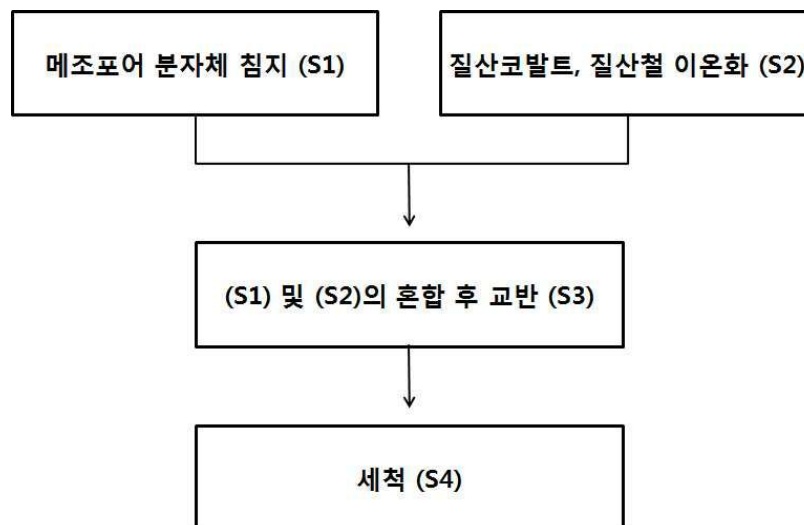
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 고효율 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 분자 크기가 큰 디시클로펜타디엔다이머를 수소화반응하여 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되어 중간체인 디하이드로시클로펜타디엔(dihydrodicyclopentadiene, DHDCPD)에 대한 고선택도 및 높은 전환율을 나타냄으로써 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 고수율로 수득할 수 있는 고효율성 불균일계 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/1061 (2013.01)

B01J 37/30 (2013.01)

B01J 2231/641 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서,

상기 촉매는 메조포어 분자체의 금속이 질산코발트, 질산철로 이온 교환된 구조인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 메조포어 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미나 계열로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 메조포어 분자체는 기공 크기가 1 내지 12nm인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불균일계 촉매가 Co-MCM-41, Co- γ -알루미나, Fe-MCM-41, Fe- γ -알루미나로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매.

청구항 5

디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서,

- (1) 메조포어 분자체를 증류수에 침지하여 분자체 용액제조 단계(S1);
- (2) 질산코발트, 질산철을 염기성 용매 하에서 이온화 하는 단계(S2);
- (3) 상기 S2 단계의 용매에 (S1) 단계의 분자체를 혼합 후 교반하는 단계(S3); 및
- (4) 염기성 용액으로 세척하는 단계(S4);를 포함하는 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 메조포어 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미나 계열로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 단계(S1) 후 여과 및 건조시키는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 (S2)단계에서 염기성 용매는 암모니아 질산, 암모니아 중 어느 하나 이상이 포함되는 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 (S4) 단계 후, 300 내지 600 ℃의 온도에서 소성하는 단계를 더 수행하는 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 불균일계 촉매가 Co-MCM-41, Co-γ-알루미나, Fe-MCM-41, Fe-γ-알루미나로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 고활성 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디시클로펜타디엔다이머를 수소화 반응시켜 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에 사용되어 중간체인 디하이드로시클로펜타디엔(dihydrodicyclopentadiene, DHDCPD)에 대한 고선택도 및 높은 전환율을 나타내는 고활성 불균일계 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화학 산업에서 C₅ 유분의 활용은 폐자원의 활용 측면에서 매우 흥미있는 분야이다. 특히 유분 중에 함유된 이중 결합이 포함된 디시클로펜타디엔은 산촉매나 금속촉매로 쉽게 환원하여 수소화 화합물을 제조할 수 있다.
- [0003] 디시클로펜타디엔 수소화 화합물은 윤활유 첨가제, 폴리비닐크로라이드(PVC)의 유연성 및 탄성을 증가시키는 가소제나 열이나 빛에 대해 안정제로 사용되는 플라스틱 첨가제로 제조할 수 있다.
- [0004] 또한, 수소화 화합물은 옥시란 환의 고 반응성 때문에 알코올, 글리콜, 알카노아민, 카르보닐 화합물, 올레핀 화합물, 폴리에스테르 같은 폴리머, 폴리우레탄, 수소화 수지 등과 같은 물질의 원료로 사용될 수 있다.
- [0005] 시클로펜타디엔의 수소화 반응은 수소화 방법, 촉매, 용매에 의해 영향을 받으며, 시클로펜타디엔의 수소화 반응에 사용되는 방법은 니켈 등의 금속 촉매들을 이용한 환원방법과 액상염기에 녹아있는 철 질산염을 주입하여 생성되는 수소화화합물에 의한 방법이 연구되어지고 있다.
- [0006] 또한, 알켄의 수소화 반응은 탄화수소를 기능화하는 가장 중요한 반응 중의 하나이며 수소화 화합물은 빠르게 기능성을 줄 수 있어, 수소화 화합물은 부식방지제, 의약품, 첨가제 등의 중요한 제품을 생산하는 매우 유용한 중간체이다.
- [0007] 일반적으로 니켈 촉매는 가장 효과적인 불균일계 촉매로 알려져 있으며, 수소화 화합물 제조용 촉매로 알려진 니켈 촉매는 수소화화 반응에서 고활성 촉매능을 나타내는 것으로 알려져 있으나, 니켈 촉매는 반응성이 높아 수소화화 반응에서 선택적인 반응에 제한되는 단점을 갖는다.
- [0008] 종래의 수소화 반응에 사용되는 니켈 촉매로는 등록특허 제10-0359597호(2002.10.22)에서는 의약품 백색 오일, 고순도 의약품 파라핀 및 비등점이 낮은 저방향족 또는 무방향족 탄화수소 혼합물을 제조하기 위한 유기화합물을 수소화 반응시킬 수 있는 니켈 함유 촉매에 관한 것이다.
- [0009] 또한, 다이하이드로디사이클로펜타딘 제조방법으로는 미국등록특허 제07078577호(2006.07.18)에서는 플래티늄, 팔라듐 및 니켈을 수소화 촉매로 사용하여 다이하이드로디사이클로펜타디엔을 제조하는 방법에 관해 기재되어

있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명자들은 상기 문제점들을 해결하기 위하여, 선택적 수소화 반응을 높은 선택도 및 수율로 얻고자 연구를 거듭하였고, 그 결과 메조포러스한 물질에 Co, Fe을 이온 교환시킴으로 완성된 불균일계 촉매가 디시클로펜타디엔다이머 등 분자 크기가 큰 물질의 수소화에 매우 우수한 선택도 및 수율을 제공할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 분자 크기가 큰 물질, 특히 디시클로펜타디엔다이머를 철 촉매를 사용한 수소화 반응으로 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되어, 디시클로펜타디엔다이머에 대한 고선택도 및 높은 전환율을 나타낼 수 있는 불균일계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서, 상기 촉매는 메조포어 분자체의 금속이 질산코발트, 질산철로 이온 교환된 구조인 것을 특징으로 하는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매를 제공한다.
- [0013] 일 실시예로, 상기 메조포어 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미늄 계열로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 상기 메조포어 분자체는 기공 크기가 1 내지 12 nm일 수 있다.
- [0014] 일 실시예로, 불균일계 촉매가 Co-MCM-41, Co- γ -알루미나, Fe-MCM-41, Fe- γ -알루미나로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서, (1) 메조포어 분자체를 증류수에 침지하여 분자체 용액제조 단계(S1); (2) 질산코발트, 질산철을 염기성 용매 하에서 이온화 하는 단계(S2); (3) 상기 S2 단계의 용매에 (S1) 단계의 분자체를 혼합 후 교반하는 단계(S3); 및 (4) 염기성 용액으로 세척하는 단계(S4);의 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0016] 일 실시예로, 상기 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미늄 계열로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0017] 일 실시예로, 상기 단계(S1) 후 여과 및 건조시키는 단계를 더 수행할 수 있고, 상기 (S2)단계에서 염기성 용매는 암모니아 질산, 암모니아 중 어느 하나 이상일 수 있으며, (S4) 단계 후, 300 내지 600 °C의 온도에서 소성하는 단계를 더 수행할 수 있다.
- [0018] 일 실시예로, 상기 불균일계 촉매가 Co-MCM-41, Co- γ -알루미나, Fe-MCM-41, Fe- γ -알루미나로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응으로 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는, 분자 크기가 큰 디시클로펜타디엔다이머에 대한 고선택도 및 높은 전환율을 나타낼 수 있는 불균일계 촉매를 제공함으로써 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 높은 수율로 수득할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법의 모식도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 사이즈나 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시한 것이고, 특징적 구성이 드러나도록 공지된 구성들은 생략하여 도시하였으므로 도면으로 한정하지는 아니한다. 본 발명의 바

람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0022] 본 발명은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서, 상기 촉매는 메조포어 분자체의 금속이 질산철로 이온 교환된 구조의 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매를 제공한다.
- [0023] 일반적으로 메조포어 분자체는 수용액상에 녹인 다양한 source (TEOS, TMOS, Ludox, Carbosil, sodium silicate)의 실리카 음이온이 양이온 계면활성제의 액정 또는 교질 입자(micelle) 외피에 결합하여 복합구조를 이루고, 수열 반응과정에서 실리카 원의 수화 및 축합이 진행되어 대표적으로 층상, 육각형, 및 입방구조의 물질이 합성될 수 있다.
- [0024] 상기 메조포어 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미나 계열로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있으며, 바람직하게는 분자체는 MCM-41, MCM-48, SBA-15, γ -알루미나 일 수 있고, 보다 바람직하게는 MCM-41일 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 메조포어 분자체는 기공 크기가 1 내지 30 nm 일 수 있으며, 바람직하게는 MCM-41의 기공 크기는 1 내지 12 nm일 수 있다. 이때, 상기 기공 구조 및 크기에 따라 물질의 확산 정도가 차이가 있기 때문에 상기 범위의 기공 크기일 때 액상 촉매 반응이 효율적일 수 있다.
- [0026] 본 발명에서는 상기 불균일계 촉매가 Co-MCM-41, Co- γ -알루미나, Fe-MCM-41, Fe- γ -알루미나로부터 선택되는 어느 하나 일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 도 1은 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매 제조방법의 모식도를 나타낸 것으로, 분자체 침지 및 교반단계(S1), 질산코발트, 질산철의 이온화 단계(S2), Si-O 결합단계(S3)로 이루어진다.
- [0028] 보다 자세하게는 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응에 의해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 사용되는 불균일계 촉매로서, (1) 메조포어 분자체를 증류수에 침지하여 분자체 용액제조 단계(S1), (2) 코발트, 철 전구체를 염기성 용매 하에서 이온화 하는 단계(S2), (3) 상기 S2 단계의 용매에 (S1) 단계의 분자체를 혼합 후 교반하는 단계(S3) 및 (4) 염기성 용액으로 세척하는 단계(S4)로 이루어질 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 상기 (S1) 단계는 메조포어 분자체를 증류수에 침지시키고 교반함으로써 액상반응을 수행하는 단계로, 이때 메조포어 분자체는 MCM 계열, SBA 계열, 알루미나 계열로부터 선택되는 어느 하나인 것일 수 있으며, 메조포러스한 물질이면 제한없이 사용할 수 있다. 바람직하게는 메조포어 분자체는 MCM-41, MCM-48, SBA-15, γ -알루미나일 수 있고, 보다 바람직하게는 MCM-41일 수 있다. 이때, 상기 메조포어 분자체는 기공 크기가 1 내지 12 nm일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 (S1) 단계의 액상반응에서 메조포어 분자체를 침지하는 과정에서 침지용액 증류수를 사용할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며, 바람직하게는 증류수를 분자체 질량대비 10 내지 20배 사용할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 (S1) 단계에서 증류수에 침지 후, 10 내지 30분 동안 상온 교반할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 상기 (S2) 단계는 (S1) 단계와 동시에 각각 이루어질 수 있으며, 상기 (S2) 단계는 코발트(Co), 철(Fe) 전구체를 염기성 용매 하에서 이온화 및 교반하는 단계가 이루어진다.
- [0033] 상기 코발트 또는 철 전구체로는 Co, Fe 금속 원소를 포함하는 할로겐화물(halide), 금속 질산염(nitrate), 금속 황산염(sulfate), 금속 아세테이트(acetate), 금속 카르보닐, 금속 알콕사이드와 같은 금속 염, 또는 이들의 수화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 금속 알콕사이드가 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0034] 또한, 상기 메조포어 분자체와 코발트, 철 전구체는 질량 대비 1 : 0.5 내지 1 : 1의 비율로 사용될 수 있다.
- [0035] 이때, 상기 염기성 용매는 통상적으로 사용되고 있는 염기성 용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 암모니아 수용액을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 암모니아 질산, 암모니아 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 (S2) 단계에서는 질산코발트, 질산철을 염기성 용액에 침지시킨 후 상온에서 10 내지 30분 동안 교반함으로써 이온화하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에서 상기 (S3) 단계는 (S1) 단계를 통해 얻어진 분자체와 (S2) 단계에서 얻어진 질산코발트, 질산철 이온화 물질의 혼합하여 교반을 통해 이루어질 수 있다. 보다 자세하게는 (S2) 단계에서 얻어진 이온화된 철이 메

조포어 분자체의 표면에 결합되는 형태로 이루어질 수 있다. 이때, 교반은 30 내지 40℃의 온도에서 60 내지 120 분동안 이루어질 수 있다.

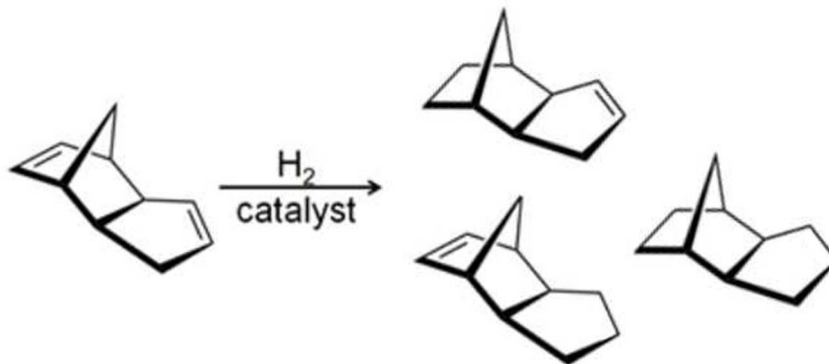
[0038] 본 발명에서는 상기 (S3) 단계 이후, (S4) 단계로, 염기성 용액으로 세척하는 단계가 이루어질 수 있다. 상기 염기성 용액으로는 물농도를 달리한 암모니아로 2회 이상 세척할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 (S4) 단계 후, 300 내지 600 ℃의 온도에서 소성하는 단계가 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 암모니아로 세척 후, 30 내지 50 ℃에서 24시간 진공 건조한 후, 300 ℃까지 2시간에 걸쳐 승온하여 300 ℃에서 2시간 유지하고, 550 ℃까지 2시간에 걸쳐 승온하여 2시간 동안 소성하는 단계를 수행함으로써 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매를 제조할 수 있다.

[0040] 본 발명에서는 상기 단계에 따라 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매가 메조포어 분자체의 골격 내에 이온 교환된 코발트 또는 철이 골격 구조로 형성될 수 있고, 바람직하게는 상기 촉매는 불균일계 촉매로 Co-MCM-41, Co-γ-알루미나, Fe-MCM-41, Fe-γ-알루미나로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 따라 제조된 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매는 하기 반응식 1로 표시되는 디시클로펜타디엔다이머를 수소화 반응하여 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 과정에서 불균일계 촉매로서 사용될 수 있다.

[0042] [반응식 1]



[0043]

[0044] 또한, 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응은 먼저 디하이드로클로펜타디엔(dihydrodicyclopentadiene, DHDCPD)으로 전환되면, 그 후에 테트라하이드로디시클로펜타디엔(tetrahydrodicyclopentadiene, THDCPD)으로 전환된다.

[0045] 본 발명에 따른 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매는 종래의 니켈촉매보다 분자체의 기공의 크기가 크고, 코발트 또는 철로 이온 교환되어 제조됨으로써, 분자 크기가 큰 디시클로펜타디엔다이머에 대해 고선택도 및 높은 전환율을 나타낼 수 있다.

[0046] 본 발명의 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응용 촉매를 이용하여 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 제조하는 방법은 통상적인 수소화 반응 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0047] 본 발명에서, 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물은 반응기, 예컨대, 회분식 반응기에서 데칸 등의 용매에 디시클로펜타디엔다이머 및 본 발명의 불균일계 촉매를 첨가하고, 이를 반응시켜 수득될 수 있다. 보다 자세하게는, 디시클로펜타디엔다이머 100 중량부에 대해 본 발명의 불균일계 촉매 1 내지 10 중량부를 첨가하는 것이 바람직하고, 반응은 10 내지 50기압에서 50 내지 100 ℃의 온도에서 2 내지 7 시간 동안 수행될 수 있다.

[0048] 본 발명에서는 이와 같이 액상 수소화 반응을 수행하여 약 90% 이상의 전환율, 바람직하게는 약 90% 이상의 높은 선택도로 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물을 수득할 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 실시예는 다음과 같다.

[0050] (실시예)

[0051] 실시예 1

- [0052] MCM-41 5g 과 증류수 100 ml 를 넣어 침지 후, 10분 동안 상온 교반한다.(이하, Solution A라 함)
- [0053] 또한, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.2g, NH_4NO_3 5.5g, 1M NH_4OH 11ml, H_2O 209ml를 혼합하여 완전히 용해될 수 있도록 상온에서 10분 동안 교반한다.(이하 Solution B라 함)
- [0054] 상기 제조된 Solution A 100ml를 Solution B에 투입 후, 40℃에서 60분 동안 교반한다.
- [0055] 교반 후, 0.45M NH_4OH 100ml 및 0.15M NH_4OH 100ml로 2회에 걸쳐 세척하고, 40℃에서 24시간 진공 건조 시킨다. 건조된 고체를 300℃까지 2시간에 걸쳐 승온 후 2시간 유지하고, 다시 2시간에 걸쳐 550℃까지 승온 후 2시간 동안 소성한다.
- [0056] 실시예 2
- [0057] 본 발명의 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 실시예 1에서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.2g 대신 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.6g 을 사용하여 실시한다.
- [0058] 실시예 3
- [0059] 본 발명의 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 실시예 1에서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1.2g, 대신 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.3g를 사용하여 실시한다.
- [0060] 실시예 4
- [0061] 본 발명의 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 실시예 3에서 MCM-41 5g 대신 제올라이트 KY를 사용하여 실시한다.
- [0062] (실험예)
- [0063] 실험예 1. 수소화 반응에 의한 전환율
- [0064] 촉매를 이용한 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응은 내부직경 40mm, 길이가 70mm인 회분식 반응기에 촉매를 충전 한 후 70℃, 18기압, $\text{H}_2/(\text{DCPD}/\text{Decane}=50/50\text{w/w})=10:1\text{m/m}$ 인 조건에서 반응을 실시하였다. 반응개시 7시간 이 경과한 뒤, 반응생성물을 GC (컬럼 DB-200)로 분석하였다.
- [0065] 보다 자세하게는 상기 실시예 및 비교예를 통해 얻어진 촉매 5 중량%, 디시클로펜타디엔다이머 95 중량%, 데칸올과 함께 회분식 반응기에 넣고 70 ℃에서 7 시간 동안 반응시켜 디시클로펜타디엔다이머의 수소화 반응을 수행하였다. 이후, 수소화 반응에 의해 제조된 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물의 전환율을 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	전환율(%)	DHDCPD 선택도(%)	THDCPD 선택도(%)
실시예 1	100	97	3
실시예 2	87	97	3
실시예 3	100	1	98
실시예 4	11	63	7

- [0067] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 2의 철 및 코발트를 함유하는 촉매는 비교예에 비해 디시클로펜타디엔다이머 수소화 화합물에 대해 DHDCPD에 대한 높은 선택도와 높은 전환율을 나타냄을 확인하였다.

도면

도면1

