무수말레인산의 수소화 반응에 의한 호박산 합성

김지선^{*,**} · 백재호^{*} · 김명환^{*} · 홍성수^{**} · 이만식^{*,†}

^{*}한국생산기술연구원 친환경청정기술센터, ^{**}부경대학교 화학공학과
(2013년 8월 14일 접수, 2013년 9월 9일 심사, 2013년 10월 1일 채택)

Synthesis of Succinic Acid from Hydrogenation of Maleic Anhydride

Ji Sun Kim^{*,**}, Jae Ho Baek^{*}, Myung Hwan Kim^{*}, Seong-Soo Hong^{**}, and Man Sig Lee^{*,†}

^{*}Green Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Ulsan 681-310, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received August 14, 2013; Revised September 9, 2013; Accepted October 1, 2013)

본 연구에서는 Pd/C 촉매를 이용하여 무수말레인산(maleic anhydride) 수용액상에서 수소화 반응을 통해 호박산(succinic acid) 합성을 진행하였으며, 그에 따른 최적 공정 조건을 도출하고자 하였다. 반응 온도 및 반응시간에 따른 호박산 순도의 차이는 크지 않았으나 압력과 교반속도가 증가함에 따라 불순물의 생성이 줄고, 호박산의 순도가 증가함을 확인하였다. 실험 결과 본 수소화 반응에서는 압력과 교반속도가 기체-액체 간 물질전달저항을 감소시켜 반응속도를 증가시킬 수 있는 가장 중요한 변수임을 확인하였으며 이에 따라 압력과 교반속도에 대한 반응속도를 구하였다. 반응 압력이 5 bar에서 10 bar로 2배 증가 시, 반응속도는 2.14배 증가하였으며 교반속도가 300 rpm에서 700 rpm으로 2배 증가 시, 반응속도는 2.36배 증가함을 확인할 수 있었다.

In this study, the synthesis of succinic acid from hydrogenation of maleic anhydride over Pd/C were performed in aqueous solution at various reaction conditions. We confirmed that the distribution of product was different according to process parameters. When increasing the reaction pressure and agitation speed, the by-product decreased and the purity of succinic acid increased. From the result, we may conclude that the reaction pressure and agitation speed are important factors for promoting the mass transfer rate of gas-liquid interface by increasing gas-liquid solubility in liquid hydrogenation. When the reaction pressure increased from 5 bar to 10 bar, the reaction rate increased 2.14 times. When the agitation speed increased from 300 rpm to 700 rpm, the reaction rate increased 2.75 times.

Keywords: hydrogenation, maleic anhydride, Pd/C, succinic acid

1. 서 론

현재까지 이용되고 있는 플라스틱 및 고분자 물질은 인류의 삶을 풍요롭게 만들기 위하여 개발되어 왔으나 인구증가와 삶의 질이 향상됨에 따라 대량생산되어 다량의 폐플라스틱이 발생되고 있다. 이러한 폐플라스틱 물질은 사용 후 자연 환경에 버려졌을 경우 분해되지 않아 다양한 환경오염 문제를 일으키며 이러한 환경오염 문제를 줄이기 위하여 환경 친화적인 소재인 생분해성 수지의 개발에 대하여 관심이 증가하고 있다. 전 세계적으로 생분해성 플라스틱의 수요가 증가함에 따라 이의 원료로 사용되는 호박산(succinic acid; SA)의 수요도 함께 증가하고 있다. 호박산은 탄소 4개와 2개의 카르복실기를 가진 화학물로 호박(琥珀)에서 처음 추출해내었다고 하여 호박산이라 명명하였

다. 이 물질은 α , β 위치에 두 개의 카르보닐산을 가지고 있어 반응성이 높아 화학 산업 여러 분야에 활용되는 다기능성 화학적 중간체로 사용된다[1-4]. 호박산은 의약품의 원료, 식물의 성장촉진제, 식품첨가제, 고분자의 원료 등으로 직접 활용되기도 하지만 산업적으로 유용한 화합물질인 adipic acid, 1,4 butanediol, tetrahydrofuran, N-methyl pyrrolidone, gamma-butyrolacton 등의 전구체로 사용되고 있으며 이러한 호박산 유도체들은, 솔벤트 첨가제, 광택제, 계면활성제 등의 광범위한 분야의 원료물질로 활용된다. 또한 호박산의 수요는 polybutylene succinate와 polyamides (Nylon X) 등과 같은 생분해성 고분자의 합성과 청정용매 확대에 더욱 증가할 것으로 보이며, 막대한 시장규모를 형성할 것으로 기대된다[5,6]. 호박산 합성은 석유화학공정을 이용한 생산과 균주를 이용한 발효 공정을 생산으로 이루어질 수 있으나 후자의 경우 특성화된 시장을 목표로 하며 큰 규모에서 생산하기에는 생산 단가, 생산기술 등으로 한계를 가져 대량생산에 어려움이 따른다. 따라서 현재 호박산 시장은 비교적 생산단가가 낮고 합성공정이 쉬운 석유화학 공정이 번창하고 있는 실정이다[7-9]. 화학공정을 이용한 호박산 합성은 1980년대부터 본격적인 연구가 시작되었고 현재 백금속 원소인 Pd, Pt, Ru을 전이금속인 Cu, Co 등의 활성 사이트 계통

† Corresponding Author: Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)
Green Technology Center
889-1, Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 681-310, Korea
Tel: +82-52-980-6630 e-mail: lms5440@kitech.re.kr

Figure 1. Reaction mechanism of maleic acid for solvent.

의 지지체에 담지하여 제조된 촉매를 사용하여 기상(수소)과 액상(말레인산)의 수소화 반응으로 대량생산되고 있다. 무수말레인산(maleic anhydride; MAN)의 수소화 반응은 반응물 내의 용매 종류와 공정변수에 따라 달라지며 그에 따른 반응 메커니즘은 아래 Figure 1에 나타내었다[10]. 유기 용매만 사용할 경우 비교적 고온 고압조건에서 무수말레인산이 무수호박산으로 먼저 수소화되며 무수호박산은 수소화 반응과 탈수 반응을 거쳐 γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran 으로 합성된다. 무수말레인산으로부터 수화된 말레인산(Maleic Acid; MA)은 저온(80~120 °C), 저압(5~30 bar) 조건에서는 주로 호박산이 생성되며 푸마릭산(fumaric acid; FA)과 말릭산(malic acid; MLA)은 소량 생성되는 것으로 알려져 있다. 고온(150~300 °C), 고압(70~200 bar) 반응에서는 γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran 등이 주로 생성되었다[10,11].

본 논문은 수소화 반응을 이용한 호박산 합성에서 최소한의 불순물을 가지는 최적의 수소화 반응 공정을 확립하고자 하였다. 높은 전환율을 가지는 좁은 실험범위에서 교반속도, 반응온도, 반응시간 및 압력과 같은 공정변수가 전환율과 부반응들에 미치는 영향에 대하여 조사하여 최소한의(10 ppm 미만) 불순물을 가지는 호박산생성을 위한 공정 범위를 찾고자 하였다. 공정변수에 따른 무수말레인산의 수소화 반응 실험결과에 따르면 기-액-고의 접촉효율을 향상시켜주는 공정변수로 압력과 교반속도임을 확인할 수 있었다. 교반속도와 압력 모두 기-액 계면의 물질전달 저항을 감소시키는 중요한 요인이자, 어떠한 변수가 수소화 반응에 더 영향을 미치는지에 대하여 파악하고자 압력과 교반속도에 따른 반응속도론적 고찰을 하였고 이를 평균 반응속도로 나타내었다.

2. 실험

2.1. 호박산 합성

본 실험을 위하여 무수말레인산(99.9%, 용산화학(주))과 수소화 반응을 위한 Pd/C 촉매(Pd 5 wt%, N.E CHEMCAT Corp.)를 각각 준비하였다. 호박산 합성반응에 사용되는 수소는 99.999%의 고순도 수소를 사용하였다. 자체 제작한 7 L 고압 반응기에 무수말레인산 13.10 mol과 증류수 150.86 mol과 Pd/C 촉매를 말레인산 대비 1 wt%로 넣고 반응장치에 조립하였다. 반응기 조립 후 질소가스로 2~3회 purge 시켜 반응기 내부에 잔존 산소를 완전히 제거하였고 내부에 남은 질소는 수소를 이용하여 4~5회 purge하여 제거하였다. 이후 반응기 내부를 수소 분위기로 만든 후 반응기의 온도를 실험온도로 설정하고 실험온도에 도달 시 수소를 압력조절기를 이용하여 실험 압력까지 승

압하여 실험을 진행하였다. 설정한 반응 시간 동안 반응 후 수소가스를 배출하고, 반응물을 회수하였다. 반응물과 촉매의 분리 시 반응물이 냉각되어 석출되는 것을 막기 위하여 열여과를 진행하였으며, 분리된 여과액은 호박산의 용해도 차이를 이용하여 재 결정화하였다. 열여과액을 교반하면서 냉수로 10 °C까지 냉각하여 결정을 얻어 건조하였고 건조된 생성물은 식품첨가물공전과 u-HPLC를 이용하여 분석하였다.

2.2. 분석

합성된 생성물 중 호박산의 순도 분석은 식품첨가물공전(No. 313)에 명시되어진 방법으로 분석하였다. 반응 중 생성될 수 있는 말레인산, 푸마릭산, 말릭산의 함량 분석은 고성능 액체크로마토그래피(Ultra-High Performance Liquid Chromatography, Xevo TQ, Waters)를 이용하였으며, 이동상은 25 mM의 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 H_3PO_4 를 이용하여 pH 3.5로 고정하여 0.2 mL/min의 속도로 흘려주었다. 검출기는 UV 검출기로 210 nm 파장에서 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 교반속도에 따른 영향

교반속도를 300~900 rpm으로 변경하여 실험하였으며 그 결과를 Table 1과 Figure 2에 나타내었다. 교반속도가 증가함에 따라 호박산의 순도가 높아지나 반대로 말레인산과 푸마릭산의 함량은 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 일반적인 수소화 반응 특성에 의하여 설명될 수 있다. 수소화 반응에서 교반속도 증가는 기-액 계면에서의 수소 용해도를 증가시키는 중요한 요인이며 이 교반속도가 증가함에 따라 수소의 물질전달 속도가 향상되어 반응성이 향상된다. 따라서 교반속도 증가에 따라 반응물인 말레인산의 농도가 감소하는 것은 반응성이 증가되어 반응에 의한 소모로 설명할 수 있다. 또한 푸마릭산은 호박산과 동시에 생성되는 것으로 예상되며 반응성이 증가함에 따라 그 농도가 감소하는 것으로 보아 호박산 생성의 중간체로 생각된다. 또한 본 반응에서는 700 rpm 이상에서 일정한 호박산의 순도를 보였는데 이는 교반속도가 기-액 계면에서 수소 용해도 증가에 영향을 미치나 본 연구에서는 교반속도가 700 rpm인 경우 수소화 반응에 대하여 충분한 수소 용해도를 제공함으로써 그 이상의 교반속도에서는 반응효율이 크게 차이가 나지 않는 것으로 생각된다.

3.2. 반응온도에 따른 영향

반응온도가 70~110 °C일 때 변화를 확인하였으며 그 결과를 Table

Table 1. Effect of Agitation Speed

Agitation speed (rpm)	Contents			
	SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
300	99.34%	50.36 ppm	217 ppm	N.D ⁵
500	99.53%	1.34 ppm	17.5 ppm	N.D
700	99.58%	N.D	0.75 ppm	N.D
900	99.78%	N.D	N.D	N.D

* Reaction conditions : 10 bar, 90 °C, 150 min,

¹SA : succinic acid, ²MA : maleic acid, ³FA : fumaric acid, ⁴MLA : malic acid,⁵N.D : No Detect

Figure 2. Effect of agitation speed by hydrogenation of MAN to SA.

2와 Figure 3에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 호박산의 순도가 높아지는 경향을 확인하였다. 그러나 푸마릭산의 함량은 감소하는 경향을 보였으며, 말릭산은 110 °C에서 처음 생성되기 시작하였다. 푸마릭산은 호박산이 생성됨과 동시에 생성되기 시작하여 점차 소멸되는 경향을 보이는 반면, 말릭산의 생성은 일정한 유도기간을 가지며 푸마릭산의 소멸 후에 나타난다는 것을 확인하였다.

3.3. 반응시간에 따른 영향

Table 3과 Figure 4는 무수말레인산을 이용한 수소화 반응에서 반응 시간에 따른 생성물의 분포를 나타내었다. 반응시간이 증가할수록 말레인산과 수소의 접촉 시간이 길어져 반응물인 말레인산과 부반응물인 푸마릭산이 감소되는 경향을 확인하였다. 이는 반응 온도에 따른 결과와 유사한 경향을 가진다. 푸마릭산의 함량이 감소함에 따라 호박산의 생성이 늘어나는 결과에서 푸마릭산은 호박산으로 가는 과정의 중간생성체라는 것을 알 수 있다.

3.4. 반응압력에 따른 영향

반응압력이 3~15 bar인 경우 무수말레인산 수소화 반응 특성을 확인하였으며 그 결과를 Table 4와 Figure 5에 나타내었다. 실험결과 반응압력이 증가할수록 호박산의 순도는 증가하고 반응물인 말레인산과 푸마릭산의 농도는 감소하였다. 수소화 반응에서 압력의 증가는 기-액 계면에서의 수소 용해도를 증가시키는 중요한 요인으로 작용하며 본 실험에서는 압력이 증가할수록 수소의 용해도 증가로 인해 물질전달속도가 증가하여 반응성이 향상된다. 따라서 압력증가에 따른 말레인산 농도의 감소는 앞선 교반속도에 대한 검증과 마찬가지로 압

Table 2. Effect of Reaction Temperature

Reaction temperature (°C)	Contents			
	SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
70	99.31%	N.D	257 ppm	N.D ⁵
90	99.58%	N.D	0.75 ppm	N.D
110	99.78%	N.D	N.D	147 ppm

* Reaction conditions : 10 bar, 700 rpm, 150 min

¹SA : succinic acid, ²MA : maleic acid, ³FA : fumaric acid, ⁴MLA : malic acid,⁵N.D : No Detect

Figure 3. Effect of reaction temperature by hydrogenation of MAN to SA.

Table 3. Effect of Reaction Time

Reaction time (min)	Contents			
	SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
90	99.38%	20.63 ppm	50.34 ppm	N.D ⁵
120	99.16%	N.D	10.34 ppm	N.D
150	99.58%	N.D	0.75 ppm	N.D

* Reaction conditions : 10 bar, 700 rpm, 90 °C

¹SA : succinic acid, ²MA : maleic acid, ³FA : fumaric acid, ⁴MLA : malic acid,⁵N.D : No Detect

Figure 4. Effect of reaction time by hydrogenation of MAN to SA.

Table 4. Effect of Reaction Pressure

Reaction pressure (bar)	Contents			
	SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
3	93.17%	732.2 ppm	5.89 %	N.D ⁵
5	99.34%	15 ppm	40.5 ppm	N.D
10	99.58%	N.D	0.75 ppm	N.D
15	99.88%	N.D	N.D	N.D

* Reaction conditions : 150 min, 700 rpm, 90 °C

¹SA : succinic acid, ²MA : maleic acid, ³FA : fumaric acid, ⁴MLA : malic acid,⁵N.D : No Detect

Figure 5. Effect of reaction pressure by hydrogenation of MAN to SA.

력이 증가할수록 반응성 증가하여 반응물이 소모되어 나타나는 결과로 판단된다. 푸마릭산의 생성은 반응 초기 수소 주입 시 호박산과 동시에 생성되는 것으로 예상되며 푸마릭산의 농도가 압력 증가함에 따라 감소하는 것으로 보아 호박산 생성의 중간체로 생성되는 것으로 판단된다. 본 실험 결과 순도 높은 호박산의 합성을 위해서는 최소 5 bar 이상의 압력이 필요한 것으로 사료된다. 또한 실험결과 반응압력이 10 bar, 15 bar로 증가하여도 생성물의 수율과 호박산의 순도는 5 bar에서 결과와 큰 차이를 나타내지 않는데 이는 본 호박산 합성 반응에서는 반응압력 5 bar를 기점으로 수소기체가 충분한 용해도를 가져 더 이상의 반응압력 증가가 반응속도에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.5. 호박산 합성 메커니즘

앞서 진행된 반응을 토대로 Pd/C 촉매 존재 하 말레인산의 수소화 반응에 대한 메커니즘에 대하여 조사하였으며 이를 Figure 6에 나타내었다[10]. 무수말레인산은 수용액상에서 말레인산으로 용해되며 수소의 주입과 더불어 호박산과 푸마릭산이 생성된다. 대부분의 반응물은 수소 주입과 더불어 Pd/C 촉매 하에서 촉매반응을 통하여 호박산으로 합성되나 푸마릭산의 합성은 이와 다른 거동을 보이는 것으로 생각된다. 푸마릭산은 말레인산의 이성질체로 두 가지 경로에 의해서 생성될 수 있다. 하나의 경로는 수소화 반응과 함께 일어나는 반 수소화된 중간체를 거쳐 일어나는 이성화 반응에 의한 생성이며 또 다른 경로는 수소화 반응과 상관없이 반응액 중 산 촉매에 영향에 의한 말레인산 이성화 반응을 통한 생성이다[7]. 그러나 본 연구에서 수행된 반응에서는 푸마릭산의 초기 생성량이 반응온도, 교반속도, 수소압력 등이

Figure 6. Reaction mechanism of maleic acid.

증가함에 따라 동일하게 증가하는 것으로 보아 푸마릭산의 주된 생성은 Pd/C 촉매에 의한 반 수소화 반응에 의한 것으로 유추할 수 있다. 또 시간이 지남에 따라 푸마릭산은 다시 호박산으로 수소화되므로 호박산 생성에 있어서 반응 중간체로 생각된다. 말릭산의 생성은 푸마릭산의 생성과 다르게 일정한 유도기간을 거친 뒤 생성되었다. 특히 호박산의 반응종료 및 푸마릭산의 소멸 시점과 비슷하였는데 이는 반 수소화된 푸마릭산은 촉매의 흡착 속도가 느려 촉매의 흡착보다 푸마릭산의 탈수반응이 먼저 진행되어 말릭산이 되는 것으로 생각된다. 또한 반응물인 말레인산이 산촉매로 작용하여 산촉매에 의한 말릭산이 생성되는 것으로 보여지나 생성되는 푸마릭산의 농도가 낮아 말릭산으로의 전환이 적게 되는 것으로 생각된다.

3.6. 공정변수에 따른 반응속도

각 반응 조건에 따라 수소 소모량을 기준으로 하여 반응압력과 교반 속도에 대하여 반응 속도론적으로 평균 반응속도를 확인하였다. 본 연구에서 반응속도는 단위시간 당 생성되는 생성물(호박산)의 몰농도로 규정하였다.

$$V = \frac{\Delta[C_4H_6O_4]}{\Delta t} \quad (1)$$

V = 반응속도(mol/min · L)

$\Delta[C_4H_6O_4]$ = 생성되는 호박산의 몰농도

Δt = 호박산 생성에 소요된 시간

동일 조건에서 압력에 따른 호박산 합성 반응속도의 결과를 Table 5와 Figure 7에 나타내었다. 10 bar에서 반응 시 반응 완료까지 총 50 min이 소요되었으며 평균반응속도는 25.64×10^{-2} mol/min · L이며, 초기 20 min 동안 전체 반응의 70%가 진행되어 이때의 반응 속도는 47.02×10^{-2} mol/min · L로 전체 반응속도의 약 2배로 빠르게 진행되었다. 이 단계가 본 반응에서 속도 결정단계이며, 초기에 반응이 급격하게 일어난다는 것을 알 수 있다. 5 bar에서 반응 시 반응 완료까지 총 100 min이 소요되었으며 평균 반응속도는 11.97×10^{-2} mol/min · L이며, 초기 20 min 동안 전체 반응의 40%가 진행되어 이때의 반응 속도는 23.51×10^{-2} mol/min · L로 전체 반응속도의 약 2배로 빠르게 진행되었다. 10 bar에서 반응 초기에 빠른 합성속도를 보이며, 5 bar 반응에서는 전 구간에서 완만한 반응속도를 보인다. 이는 본 실험결과에서도 확인할 수 있듯이 압력이 높을 때 반응속도가 빨라지고 반응

Table 5. Comparison of Reaction Rate at Different Reaction Pressure

	Reaction Pressure	
	5 bar	10 bar
Reactant	MAN ¹	13.10 mol
	H ₂ O	150.86 mol
Theoretical hydrogen consumption	13.10 mol	
Hydrogen pressure drop	398.24 psi	426.69 psi
Used hydrogen concentration	11.44 mol	12.26 mol
Reaction time	100 min	50 min
Average reaction rate	11.97×10^{-2} mol/min · L	25.64×10^{-2} mol/min · L

* Reaction conditions : 150 min, 700 rpm, 90 °C, ¹MAN : Maleic anhydride

Figure 7. Change of reaction rate at different reaction pressure.

이 급격하게 진행되어진다는 것을 의미한다. 이는 동일한 온도에서 같은 양의 액체에 용해될 수 있는 기체의 양은 그 기체의 부분압과 정비례 한다는 헨리의 법칙(Henry's Law)에 의해 설명될 수 있다. 압력의 증가는 수소기체 용해도 증가를 동반하며, 이로 인해 반응물 중 수소기체의 물질전달이 용이해져 기체(수소)-액체(반응물)-고체(촉매) 3상의 접촉효율이 증가되며 이로 인한 결과로 보인다. 따라서 압력의 증가는 반응속도를 증가시키며, 반응속도 증가는 반응시간 단축을 가져오고 이로 인하여 생산성을 향상시킬 수 있다.

Table 6과 Figure 8은 동일 조건에서 교반속도에 따른 호박산 합성 반응속도에 대한 결과를 나타낸다. 300 rpm에서 반응완료까지 총 140 min이 소요되었으며 평균 반응 속도는 9.31×10^{-2} mol/min · L이며, 초기 20 min 동안 전체 반응의 20%가 진행되었고 이때의 반응 속도는 14.96×10^{-2} mol/min · L로 전체 평균 반응 속도의 약 1.5배로 나타났다. 700 rpm에서 반응 시 반응 완료까지 총 50 min이 소요되었으며 반응속도는 25.64×10^{-2} mol/min · L임을 확인하였다. 초기 20 min 동안 전체 반응의 70%가 진행되었으며, 이때의 반응 속도는 47.02×10^{-2} mol/min · L로 전체 반응속도의 약 2배로 빠르게 진행되었다. 본 실험 결과 교반속도를 300 rpm에서 700 rpm으로 증가할 경우 반응속도는 2.75배 증가하였다. 따라서 본 실험에서는 교반속도 증가가 기체(수소)-액체(반응물) 계면에서 수소 용해도를 증가시켜 물질전달저항을 감소시키며 그에 따른 결과로 반응 속도가 증가함을 확인할 수 있었다.

동일한 교반속도에서 압력이 2배로 증가할 경우 반응속도는 2.14배 증가함을 확인하였고, 동일한 압력에서 교반속도가 2배 증가할 경우

Table 6. Comparison of Reaction Rate at Different Agitation Speed

	Agitation Speed	
	300 rpm	700 rpm
Reactant	MAN ¹	13.10 mol
	H ₂ O	150.86 mol
Theoretical hydrogen consumption	13.10 mol	
Hydrogen pressure drop	440.91 psi	426.69 psi
Used hydrogen concentration	12.67 mol	12.26 mol
Reaction time	140 min	50 min
Average reaction rate	9.31×10^{-2} mol/min · L	25.64×10^{-2} mol/min · L

* Reaction conditions : 10 bar, 150 min, 90 °C, ¹MAN : Maleic anhydride

Figure 8. Change of reaction rate at different agitation speed.

반응속도는 2.36배 증가함을 확인하였다. 따라서 반응속도의 영향은 반응압력에 대한 영향보다 교반속도에 대한 영향이 더 크다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pd/C 촉매를 이용하여 무수말레인산의 수용액상에서 수소화 반응을 통해 호박산 합성을 진행하였으며, 그에 따른 최적 공정 조건을 도출하고자 하였다. 각 공정 조건에서 호박산 합성 특성을 파악하기 위해 수소압력, 반응온도 등의 공정 변수에 따른 생성물의 분포를 확인하였다. 실험 결과 온도증가에 따른 호박산의 순도변화는 미미하였지만, 높은 온도에서는 불순물인 말릭산이 생성됨을 확인하였다. 반응시간에 따라 푸마릭산은 호박산이 생성됨과 동시에 생성되기 시작하여 점차 소멸되는 경향을 보이는 반면, 말릭산의 생성은 일정한 유도기간을 가지며 푸마릭산의 소멸 후에 나타난다는 것을 확인하였다. 또한, 푸마릭산의 함량이 감소함에 따라 호박산의 생성이 늘어남으로 보아, 푸마릭산은 호박산으로 가는 과정의 중간 생성체임을 알 수 있다. 일반적인 수소화 반응은 기체(수소)-액체(반응물) 사이 물질전달 저항이 높은 특징을 가진다. 실험 결과 본 수소화 반응에서는 압력과 교반속도가 기체-액체 간 물질전달저항 속도를 감소시켜 반응속도를 증가시킬 수 있는 가장 중요한 변수임을 알 수 있었다. 동일한 교반속도에서 압력이 2배로 증가 시 반응속도는 2.14배 증가함을 확인하였고, 동일한 압력에서 교반속도가 2배 증가 시 반응속도는 2.36배

증가함을 확인하였다. 따라서 본 반응에서 반응속도의 영향은 반응압력에 대한 영향보다 교반속도에 대한 영향이 더 크다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 “산업통상자원부”, “한국산업기술진흥원”, “동남지역사업평가원”의 “광역경제권 선도산업 육성사업”으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. Y. Souichi and H. Hidefumi, Production of succinic acid, *Japan Patent*, 09-204148 (1997).
2. E. R. Edward, Hydrogenation method for preparing tetrahydrofuran, *W. O. Patent*, 9202298 (1992).
3. J. M. Weiss and C. R. Downs, Primary study on the formation malic acid, *J. Chem. Soc.*, **44**, 1118 (1922).
4. J. I. Kroschwitz., Maleic anhydride, Maleic acid and Fumaric acid, *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed, 26, pp 1242, Wiley, New York (1999).
5. K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, and N. Fedtke., Maleic acid, Fumaric acid., *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. B. Elvers, S. Hawkins, Schulz, A16,53 (1990).
6. J. P. Boitiaux, J. Consyns, and E. Robert, Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in liquid phase on palladium and rhodium catalyst : III. Quantitative selectivity rankind of olatinum, palladium and rhodium in hydrogenation of 1-butene, 1,3-butadien and 1-butyne using a single reaction scheme, *Applied Catalysis*, **35**, 193 (1987).
7. H. Song and S. Y. Lee, Production of succinic acid by bacterial fermentation, *Enzyme and Microbial Technology*, **39**, 352-361 (2006).
8. J. G. Zeikus, M. K. Jain, and P. Elankovan, Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51**, 545-552 (1999).
9. R. Datta., Process for the production of succinic acid by anaerobic fermentation, *U.S. Patent*, 19 : 5143833 (1992).
10. D.-Y. Hong, Y.-H. Park, and B.-E. Hong, Mechanism of low pressure hydrogenation of maleic acid over Pd/C catalyst in aqueous solution, *J. Korea Ind. End. Chem.*, **14**, 541 (2003).
11. M. A. Mabry, W. W. Prichard, and S. B. Ziemecki, Process for making tetrahydrofuran and 1,4-butanediol using Pd/Re hydrogenation catalyst, *U.S. Patent*, 4,550,187 (1985).