

공 학 석 사 학 위 논 문

Pd/C 촉매에서 무수말레인산의
수소화 반응



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 지 선

工學碩士 學位論文

공 학 석 사 학 위 논 문

Pd/C 촉매에서 무수말레인산의
수소화 반응

지도교수 홍 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 지 선

김지선의 공학석사 학위논문을 인준함

2014年 2月



목 차

목 차	i
표 목차(List of tables)	iv
그림 목차(List of figures)	v
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 이 론	6
2.1. 무수말레인산의 수소화 반응	6
2.1.1. 공정변수에 따른 합성	6
2.1.2. 호박산 합성 메카니즘	8
2.2. 촉매	13
2.2.1. 수소화 반응 촉매	13
2.2.2. 탄소 담지체 특성	14
3. 실 험	23
3.1. Pd/C 촉매 제조	23
3.1.1. 담지체 전처리	23

3.1.2. Pd/C 촉매 합성법	23
3.2. Pd/C 촉매 특성 분석	26
3.2.1. 질소 흡·탈착 등온선 분석	26
3.2.2. TGA (Thermogravimetric) 분석	26
3.2.3. XRD (X-ray Diffraction) 분석	27
3.2.4. FE-TEM 분석	27
3.2.5. CO 화학흡착 (CO-chemisorption) 분석	28
3.3. 무수말레인산의 수소화 반응 특성	29
3.3.1. 실험 방법 및 장치	29
3.3.2. 분석 방법	33
4. 결과 및 고찰	35
4.1. Pd/C 촉매 특성분석	35
4.1.1. 상용촉매 특성분석	35
4.1.2. 제조된 Pd/C 촉매의 특성 분석	43
4.2. 무수말레인산의 수소화 반응 특성	53
4.2.1. 교반속도에 따른 영향	53
4.2.2. 반응온도에 따른 영향	57
4.2.3. 촉매량에 따른 영향	60
4.2.4. 반응시간에 따른 영향	63

4.2.5. 반응압력에 따른 영향	66
4.2.6. 임펠러에 따른 영향	69
4.3. 공정변수에 따른 반응속도	72
4.4. 호박산 합성에서 상용축매와 개발축매의 활성평가	79
5. 결 론	83
6. REFERENCE	86



List of Tables

Table 1. HPLC analysis method	34
Table 2. Summary of characterizations on commercial Pd/C catalyst ...	36
Table 3. Isothermal graph of nitrogen adsorption/desorption of prepared Pd/C catalyst	44
Table 4. CO chemisorption result of prepared Pd/C catalyst	51
Table 5. Summary of characterizations on prapared Pd/C catalyst	52
Table 6. Effect of agitation speed on commercial Pd/C catalyst	55
Table 7. Effect of reaction temperature on commercial Pd/C catalyst	58
Table 8. Effect of catalyst loading amount on commercial Pd/C catalyst	61
Table 9. Effect of reaction time on commercial Pd/C catalyst	64
Table 10. Effect of reaction pressure on commercial Pd/C catalyst	67
Table 11. Characteristic of Impeller type	70
Table 12. Effect of impeller type on commercial Pd/C catalyst	71
Table 13. Comparison of reaction rate at different reaction pressure ...	75
Table 14. Comparison of reaction rate at different agitation speed	77
Table 15. Conversion of commercial Pd/C and prepared Pd/C	80
Table 16. Comparison of activity on Pd/C catalysts	82

List of Figures

Fig. 1. Derivative of Succinic acid	3
Fig. 2. Hydrogenation mechanism of maleic anhydride	7
Fig. 3. Hydrogenation mechanism of maleic anhydride on catalyst surface	9
Fig. 4. Hydrogenation pathway of maleic anhydride	12
Fig. 5. Structure of diamond	16
Fig. 6. Structure of graphite	16
Fig. 7. Structure of black carbon	17
Fig. 8. Pore structure of carbon materials	19
Fig. 9. Surface functionalities at carbon materials	22
Fig. 10. Overall flow chart for Pd/C catalysts by ion exchange method	25
Fig. 11. Overall flow chart for synthesis of succinic acid	31
Fig. 12. 100 ml autoclave reactor for hydrogenation of maleic anhydride	32
Fig. 13. TGA results of commercial Pd/C catalyst	38
Fig. 14. X-ray patterns of commercial Pd/C catalyst	40
Fig. 15. FE-TEM images of commercial Pd/C catalyst	42
Fig. 16. Pore size distribution of carbon support	45
Fig. 17. X-ray patterns of prepared Pd/C catalyst	47
Fig. 18. FE-TEM images of prepared Pd/C catalyst	49
Fig. 19. Effect of agitation speed on commercial Pd/C catalyst	56
Fig. 20. Effect of reaction temperature on commercial Pd/C catalyst	59

Fig. 21. Effect of catalyst loading amount on commercial Pd/C catalyst	62
Fig. 22. Effect of reaction time on commercial Pd/C catalyst	65
Fig. 23. Effect of reaction pressure on commercial Pd/C catalyst	68
Fig. 24. Change of reaction rate at different reaction pressure	76
Fig. 25. Change of reaction rate at different agitation speed	78
Fig. 26. Conversion of commercial Pd/C and prepared Pd/C	81



Hydrogenation of Maleic Anhydride over Pd/C Catalyst

Ji Sun Kim

Department of Chemical engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, synthesis of succinic acid from hydrogenation of maleic anhydride over commercial Pd/C performed in aqueous solution at various reaction conditions such as agitation speed, reaction pressure, reaction temperature, reaction time and catalyst amount. We confirmed that distribution of product was different according to process parameters in batch type reactors under mild condition. Also, Pd/C catalyst were prepared by ion exchange, which was compared with the commercial Pd/C catalyst. In the results of this study, we conformed that the by-products were decreased by increasing reaction pressure and agitation speed, and the purity of succinic acid was increased by increasing reaction pressure and agitation speed. But, reaction temperature and catalyst amount were not affected for conversion of maleic anhydride. Then, Pd/C catalyst was prepared to compare with activity of commercial catalyst. We confirmed that pre-treatment of carbon has an effect on Pd particle distribution. In case for prepared Pd/C catalyst using the

pretreated carbon, the distribution of Pd was increased 2 times than otherwise. Therefore, pre-treatment is necessary for high distribution of Pd particles. From the results of evaluated activity, we confirmed that prepared Pd/C catalyst was better than commercial Pd/C catalyst, because of good distribution.



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.

Transparency Market Research가 발간한 새로운 보고서 “합성 및 바이오유래 생분해성 플라스틱-국제산업분석, 시장규모, 응용분야, 점유율, 성장 및 전망 2011-2018 (Synthetic and Bio-Based Biodegradable Plastics - Global Industry Analysis, Market Size, Applications, Share, Growth and Forecast, 2011 - 2018)”에 따르면 국제 합성 및 바이오유래 생분해성 플라스틱 시장은 2011년 약 23억 달러의 규모였으며, 2011년부터 2018년까지 연평균 성장률 19.5 %로 성장해 2018년에는 78억 달러에 이를 것이라고 전망했다. 전체 국제 시장을 보면 유럽은 2018년까지 전체 국제 합성 및 바이오유래 생분해성 플라스틱 수입의 36.8 %를 차지하여 수입의 측면에서 시장의 선두를 유지할 것으로 전망되었으며, 그 뒤를 북미가 따를 것이라고 전망했다. 이렇듯 전 세계적으로 생분해성 플라스틱의 수요가 증가함에 따라 이의 원료로 사용되는 호박산의 수요도 함께 증가하고 있다. 호박산은 탄소 4개와 2개의 카르복실기를 가진 화합물로 호박(琥珀)에서 처음 추출해내었다고 하여 호박산이라 명명하였다. 이물질은 α , β 위치에 두 개의 카르보닐산을 가지고 있어 반응성이 높아 화학 산업 여러 분야에 활용되는 다기능성 화학적 중간체로 사용된다[1-4]. 호박산은 의약품의 원료, 식물의성장촉진제, 식품첨가제, 고분자의 원료 등으로 직접 활용

되기도 하지만 산업적으로 유용한 화학물질인 adipic acid, 1-4 butanediol, tetrahydrofuran(THF), N-methyl pyrrolidone, γ -butyrolacton 등의 전구체로 사용되고 있으며 이러한 호박산 유도체들은, 솔벤트 첨가제, 광택제, 계면활성제 등의 광범위한 분야의 원료물질로 활용된다[Fig. 1]. 또한 호박산의 수요는 polybutylene succinate와 polyamides (Nylon X) 등과 같은 생분해성 고분자의 합성과 청정용매 확대로 더욱 증가할 것으로 보이며, 막대한 시장규모를 형성할 것으로 기대된다[5, 6].



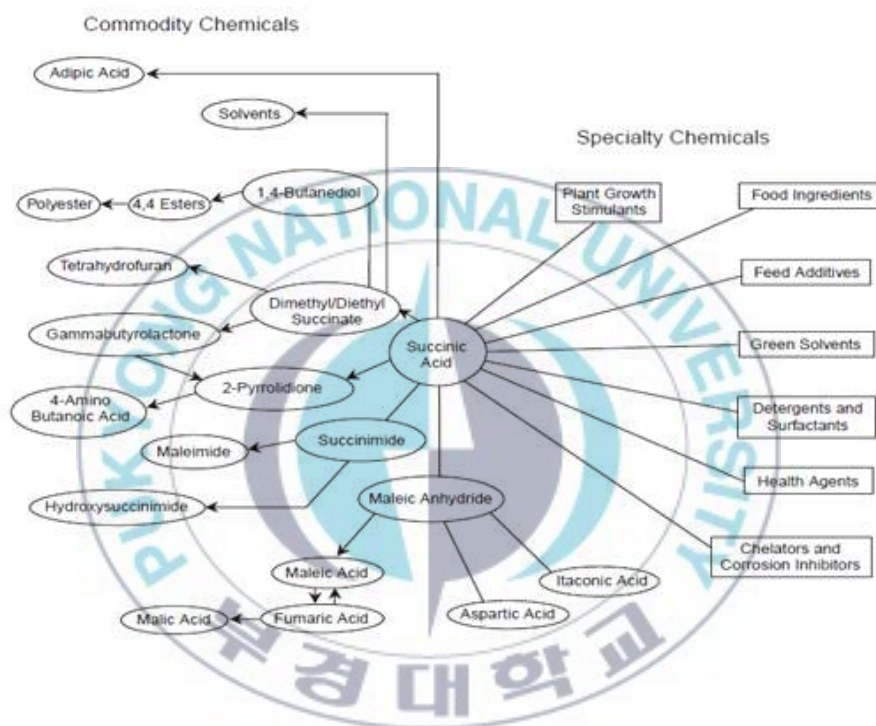


Fig. 1. Derivative of Succinic acid

호박산 합성은 석유화학공정을 이용한 생산과 균주를 이용한 발효 공정에 의한 생산으로 이루어 질수 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]. 호박산은 말레인산의 수소화 반응을 통해 합성되어 질 수 있다. 이러한 수소화 반응 시 Pt, Pd, Ru 등의 백금족 귀금속 촉매를 사용하며, 이들의 비표면적 증가를 위하여 탄소, 실리카, 알루미늄, 제올라이트 등의 담지체에 담지하여 사용한다[10]. 여러 가지 담지체 중 탄소는 산화물 지지체에 비하여 표면적이 넓고 귀금속과 공유결합 성격이 강하여 분산성이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한 탄소는 높은 화학적, 전기화학적 안정도를 가지고 다양한 기공구조, 적은 불순물 함유량, 귀금속 회수의 용이함 등의 장점으로 인해 정밀화학 분야에 촉매 지지체로 널리 사용되고 있다. 촉매는 제조 방법에 따라 귀금속의 입자크기나 분산도가 달라질 수 있으며, 반응조건이나 원하는 생성물에 따라 촉매제조 방식을 달리하여 활성을 조절하게 된다. 이에 본 연구는 생분해성 수지 원료로 사용되는 호박산 생성을 위한 수소화 반응의 공정 최적화에 대하여 검토하였다. batch reactor에서 상용 Pd/C 촉매를 사용한 저온저압 반응조건에서 무수말레인산의 수소화 반응에 대하여 공정변수가 생성물 분포에 미치는 영향에 대하여 연구하였고, 이온교환법으로 제조된 Pd/C를 이용하여 호박산을 합성하여 상용 촉매와 활성을 비교하였다. 상용 Pd/C 촉매를 사용한 수소화 반응 공정 최적화를 위하여 공정변수인 반응온도, 반응시간, 수소압력, 촉매량, 교반속도, 임펠러 type을 변화시켜 무수말레인산에서 호박산으로의 전환율과 부생성물의 농도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 Pd/C 촉매를 제조하여 호박산 합성에 적용해 보았다. Pd/C 촉매 제조 시

탄소 담지체의 전처리 유무에 따른 물리화학적 변화를 확인하여 이 변화가 Pd 담지에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, 제조된 촉매의 상업적 적용 가능성을 확인하기 위하여 호박산 합성 반응을 통하여 상용촉매와 활성 비교를 진행하였다.



2. 이 론

2. 1. 무수말레인산의 수소화 반응

2. 1. 1. 공정변수에 따른 합성

수용액상 무수말레인산을 수소화하여 호박산을 합성하는 공정에 대한 메카니즘에 대하여 검토하였다. 수용액상 무수말레인산은 말레인산으로 용해되며, 이때 생성되는 말레인산은 두 개의 카르보닐산과 α , β 위치에 이중결합을 가지고 있어 반응성이 높아 화학 산업 여러 분야에 활용되는 다기능성 화학적 중간체로 사용된다. 이 말레인산은 수소화 반응을 통하여 succinic acid(호박산), γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran(THF) 등을 생성한다. 그 중 호박산은 의약품, 식품 첨가제, 플라스틱 등의 원료로 사용되고, 에스테르화 반응에서 친환경적 용매로도 사용된다. 무수말레인산의 수소화 반응은 반응물 내의 용매 종류에 따라 달라진다. 유기 용매만 사용할 경우 고온(150–300 °C), 고압(70–200 bar) 조건에서 무수말레인산이 무수호박산으로 먼저 수소화되며 무수호박산은 수소화 반응과 탈수 반응을 거쳐 γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran으로 합성된다. 또 물을 용매로 사용할 경우 무수말레인산에서 말레인산으로 수화되며, 이는 자발적 반응으로 34.5 kJ/g.mol의 발열반응이다. 무수말레인산으로부터 수화된 말레인산은 수소화 반응에 의해 저온(80–120 °C), 저압(5–30 bar) 조건에서는 주로 호박산이 생성되며 푸마릭산과 말릭산은 소량 생성되는 것으로 알려져 있다. 고온(150–300 °C), 고압(70–200 bar) 반응에서는 γ -butyrolactone, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran 등이 주로 생성되었다. 이처럼, 호박산 생성에 있어 공정변수에 따라 생성물의 분포가 달라진다. 용매 및 반응조건에 따른 무수말레인산의 수소화 반응 메카니즘은 아래 Fig. 2와 같다.

Solvent : organic solvent

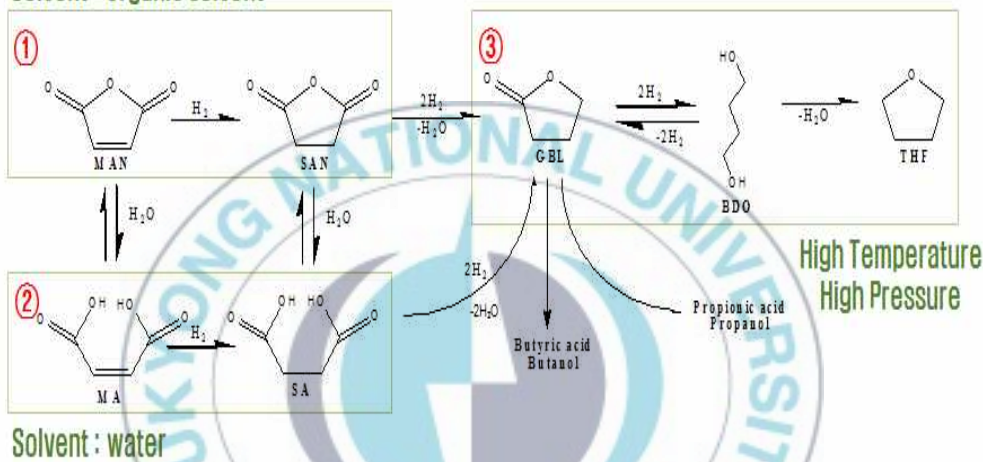


Fig. 2. Hydrogenation mechanism of maleic anhydride

2. 1. 2. 호박산 합성 메카니즘

호박산은 말레인산의 수소화 반응에 의해 생성되며 다음 Fig. 3과 같이 Pd 촉매 표면에서 일어난다. 무수말레인산 수소화 반응에 대하여 공정 변수에 따른 변화를 살펴보면 호박산과 푸마릭산의 생성이 공정변수에 따라 비슷한 변화 경향을 보였다.



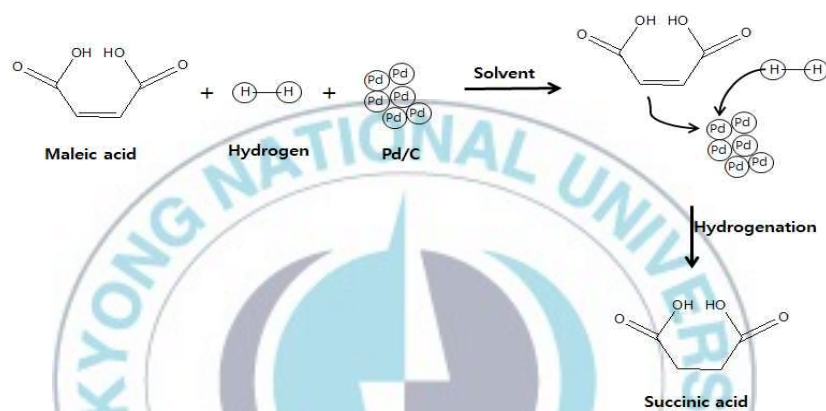


Fig. 3. Hydrogenation mechanism of maleic anhydride on catalyst surface

1) 푸마릭산의 생성

푸마릭산은 말레인산의 트랜스이성질체이며 본 실험에서는 두 가지 경로를 통하여 생성되어질 수 있다. 한 가지 경로는 Pd/C 촉매 상에서 수소화 반응과 함께 일어나는 반 수소화된 중간체를 거쳐 이성화 반응에 의해 생성되는 것이다. 이는 말레인산의 수소화 반응 중 푸마릭산의 초기 생성량이 반응온도, 교반속도, 수소압력 등이 증가함에 따라 동일하게 증가하는 경향을 통하여 확인할 수 있었다. 다른 한 가지 경로는 선행되어진 연구에서도 확인할 수 있듯이 수소화 반응과 관계없이 반응액 중 산촉매에 의한 이성화 반응을 통한 생성이다. 본 연구에서는 반응액 중 산성을 띠는 말레인산이 과량 존재하므로 이것에 의한 말레인산의 이성화 반응으로 푸마릭산이 생성될 수 있다. 그러나 금속 촉매만 존재하는 1,3-butadiene의 수소화 반응에서도 이성화 반응이 활발히 일어났다는 연구를 감안하면, 푸마릭산의 생성은 산촉매에 의한 영향보다는 Pd/C의 촉매를 통한 반 수소화된 중간체를 거쳐 일어나는 이성화 반응이 크다고 할 수 있다. 또 시간이 지남에 따라 푸마릭산은 다시 호박산으로 변환되는 것으로 보아 호박산 생성에 있어서 반응 중간체로 생각되어진다.

2) 말릭산의 생성

말레인산으로부터 말릭산의 생성은 푸마릭산 생성과는 다른 거동을 보였다. Pd/C 촉매 존재 하 말레인산의 수소화 반응은 hydrogenation과 protonation이 동시에 진행된다. 그러나 hydrogenation이 protonation에 비하여 훨씬 빠르므로 호박산이 다량 생성되어지고 protonation에 의해 푸마릭산으로 생성된다. 이 때 생성된 푸마릭산은 촉매의 흡착 속도가 느리므로 촉매의 흡착보다 푸마릭산의 탈수반응이 먼저 진행되어 말릭산이 되는 것으로 사료된다. 또한 반응물인 말레인산이 산촉매로 작용하여 산촉매에

의한 말릭산이 생성되는 것으로 보여진다.

3) 호박산의 생성

본 연구에서 말레인산의 전환 반응 시점을 보면 호박산과 푸마릭산은 수소 주입과 더불어 바로 생성되기 시작한 반면, 말릭산은 일정한 유도기간을 거친 뒤에 생성이 시작된다는 것을 알 수 있다. 이처럼 말릭산의 생성은 호박산 생성 반응이 어느 정도 끝나갈 때 즈음에 생성된다는 것을 의미한다. 이들 결과를 토대로 수용액상에서의 말레인산 수소화 반응을 다음 Fig. 4에 나타내었다. 말레인산을 이용한 수소화 반응은 Pd/C 촉매 존재 하에서 수소화 반응이 우선적으로 일어나 호박산이 생성되는 것을 확인할 수 있다.



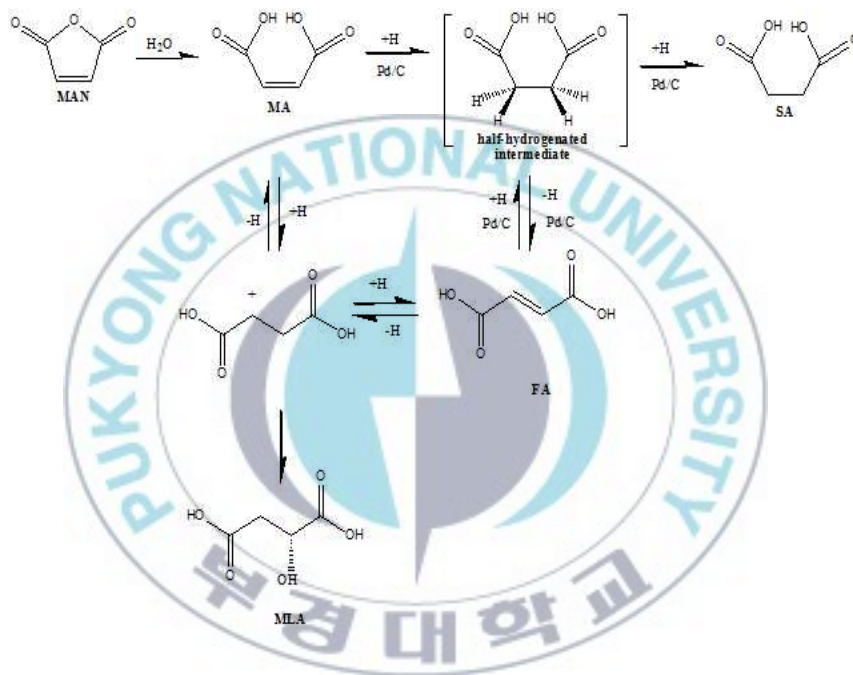


Fig. 4. Hydrogenation pathway of maleic anhydride

2. 2. 촉매

2. 2. 1. 수소화 반응 촉매

수소화 반응은 석유화학공업이나 정밀화학공정에서 중요한 반응으로 다양하게 활용된다. 탄소 사이 다중결합(이중결합, 삼중결합), 니트로기 또는 카르보닐기에 수소를 첨가하여 파라핀, 아민, 알코올 등을 제조하는 수소화 첨가반응과 수소를 첨가하여 분해하는 수소화 분해반응이 있다. 수소는 높은 반응성을 가지고 있으나 이와 동시에 가연성과 폭발성을 가지는 물질이다. 따라서 수소화 반응 시 낮은 온도에서 수소를 활성화하여 반응물에 제공하기 위해서 촉매를 사용하며 이때 촉매(활성물질)로는 전이금속이 주로 사용된다. 수소의 흡착세기가 너무 강한 전이금속(Ti, Zr, Cr, Mo, Co, Fe 등)은 촉매표면에서 활성화된 수소가 반응물에 전달되기 어려워 수소화 반응 촉매에 적절하지 않다. 반대로 수소의 흡착세기가 너무 약한 전이금속(Mg, Zn, Ag, Si, Pb)은 수소가 충분히 활성화 되지 못하여 반응에 참여하지 못하므로 수소화 활성이 낮다. 따라서 흡착세기가 적당하여 활성화된 수소의 이동이 용이한 백금족 원소인 Ru, Rh, Pd, Pt 등의 전이금속이 수소화 반응 촉매로 사용되고 있다. 백금족 원소 중 특히 Pd는 자체 부피의 900배나 되는 수소(H_2) 기체를 흡수할 수 있으며, 화학 반응성이 가장 크다고 알려져 있어 수소화 반응 촉매로서 활용도가 가장 높다. 수소화 반응에 주로 사용되는 백금족 원소들은 대부분 탄소, 실리카, 알루미늄, 제올라이트 등의 담지체에 담지하여 사용하는데 이러한 이유는 값비싼 촉매를 최대한으로 촉매반응에 활용하기 위해서이며, 담지된 금속원자가 가능한 표면에 많이 노출되도록 하는데 목적이 있다. 또한 귀금속 담지시 담지량, 분포도 등이 전환율 및 선택도에 영향을 미치므로 이들의 고분산, 고담지를 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 수소화 반응 촉매

로 귀금속 촉매 외에도 니켈 등 비교적 가격이 저렴한 금속도 사용되고 있으나, 촉매 활성이 낮아 높은 수율을 위해서는 고온 고압 공정이 필요하다. 이에 비하여 귀금속 촉매는 공정의 조작 비용은 낮아지지만 촉매의 가격이 비싸며 취급하기 어렵고, 연속식 운전이 불가능하여 경제성이 낮다. 따라서 연속운전이 가능하도록 활성이 높으면서도 활성저하가 느리고, 동시에 설치나 분리 등 취급이 용이한 촉매개발이 필요하다.

2. 2. 2. 탄소 담지체 특성

촉매의 활성도(activity) 및 선택도(selectivity)는 촉매의 분산도에 크게 영향을 받기 때문에 탄소 담체의 적절한 선정은 촉매의 성능을 결정하는 중요한 요인이다. 화학공정 촉매에 있어 좋은 담지체의 조건은 높은 비표면적과 충분한 전기전도도를 가져 촉매간의 상호작용이 좋아야하며, 큰 비표면적을 갖되 메조포러스(mesoporous)한 기공구조를 가져야 한다. 귀금속촉매의 담지체로서 제올라이트, 실리카, 알루미나, 탄소류 등 비표면적이 넓은 산화물이 많이 사용된다. 그 중 탄소는 기타 담지체에 비하여 가격이 저렴할 뿐만 아니라 비표면적이 넓으며 금속입자와 공유결합 성격이 강하여 입자 분산도가 우수하다. 또한 높은 화학적·전기화학적 안정도와 다양한 기공구조를 가져 촉매의 담지체로 사용이 널리 사용되고 있다. 이러한 탄소를 담지체로 이용하여 제조된 촉매는 적은 불순물 함유량을 가지며 탄소 담지체를 태워 금속을 쉽게 재생할 수 있는 장점을 가져 정밀화학분야, 액상화학분야에서 널리 사용되고 있다[11]. 탄소 담지체로는 카본블랙, 활성탄 유리질의 탄소 등이 사용되나 최근 들어 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 탄소나노파이버(Carbon nanofiber, CNF), 그래핀(Graphene)등에 대해서 많은 연구가 진행되고 있다.

2. 2. 2. 1. Carbon 구조

탄소는 결정학적 구조에 따라 다이아몬드, 흑연, 비결정 탄소 등으로 구분할 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 다이아몬드와 흑연의 구조를 나타내었다. 흑연계 탄소재는 sp^2 혼성궤도의 탄소원자로 구성된 육각 망목면들이 흑연층 평면(graphene layer)을 형성하고 이들 흑연층 평면들이 적층된 층상 구조를 이루고 있으며 이들 흑연층 평면 사이는 결합력이 약한 반데르 발스(Van der waals)힘에 의해 결합되어 있다. 흑연계 탄소재는 기본적으로 흑연층 평면이 c축 방향으로 ABAB 방식으로 적층되는 육방격자 흑연(Hexagonal graphite)을 의미 하나 부분적으로 적층 순서가 변형되어 ABCABC방식으로 적층 되는 능면체형 흑연(Rhombohedral graphite) 구조를 포함할 수 있다. Fig. 6은 육방격자 흑연(Hexagonal graphite)과 능면체형 흑연의 결정격자구조를 보여준다. Fig. 7은 카본블랙의 구조를 나타낸다. 카본블랙의 형태는 꼬인 흑연층으로, 성장 중심으로 둘러싼 구형으로 배향된 구조를 하고 있다. 각 층의 크기는 매우 다양하나 특별히 표면 근처에 있는 것들은 양방향으로 수백 Å에 달하여, 이 층들은 성장하고 있는 하나의 성장 중심에서 다른 성장 중심으로 때로는 모여서 사슬이나 나선형 구조를 이루기도 한다. 또한 작은 구역 안에서 몇 개의 흑연층 부분이 평행하게 서로 같은 거리를 두고 배열된 구조를 이루고 있다[13, 14].

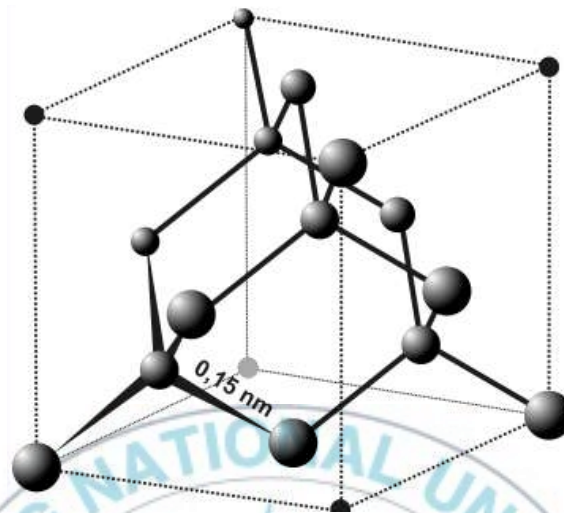
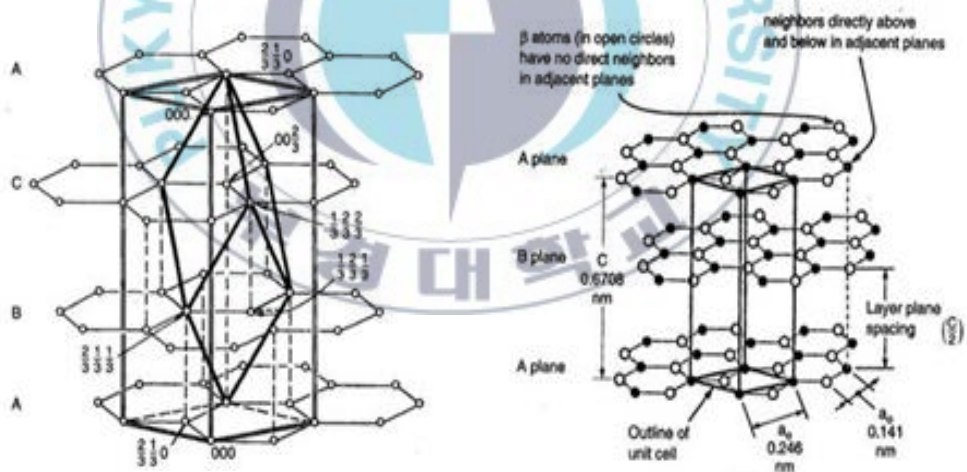


Fig. 5. Structure of diamond



a) Rhombohedral graphite

b) Hexagonal graphite

Fig. 6. Structure of graphite



Fig. 7. Structure of black carbon

2. 2. 2. 2. Carbon 의 물리적 성질

일반적으로 담지체의 비표면적이 증가할수록 촉매의 분산도는 증가한다. 그러나 탄소 기공의 직경 및 기공입구의 형태에 의해 흡착질의 침투여부가 결정되며 또한 흡착속도도 결정되기 때문에 탄소 기공의 크기 및 기공의 분포도 촉매의 담지 효율을 최대화 하는데 중요한 요인이다. Fig. 8은 탄소 표면의 기공구조를 나타낸다. 기공의 크기는 IUPAC(international union of pure and applied chemistry)에서 추천하는 바에 따라서 마이크로포어(micropore: 2 nm 이하), 메조포어(mesopore: 2~50 nm), 매크로포어(macropore: >50 nm)로 분류할 수 있고, 최근 진공기술 및 측정법의 발달과 함께 가능해진 극히 미세한 세공(sub-micropore: <0.8 nm)의 해석 및 기능의 중요성 등도 종종 언급된다[15]. 다공성 탄소라고 하더라도 세공의 크기가 2 nm이하인 마이크로포어가 많으면 물질전달 저항이 높아 세공에는 금속담지가 되지 않고, 외부 표면에만 담지가 된다. 매크로포어(>50 nm)가 많으면 표면적이 작아지고 전기적 저항이 증가한다. 따라서 촉매담지체로서 탄소는 큰 비표면적도 중요하지만 매크로포어, 메조포어와 마이크로포어간의 비율도 중요하다. 이 때문에 최근에는 물질의 출입이 비교적 원활하고 나노미터 크기의 거대 흡착질에 대한 빠른 흡착 기능을 지닌 규칙성 메조포러스 카본이 많은 주목을 받고 있다.

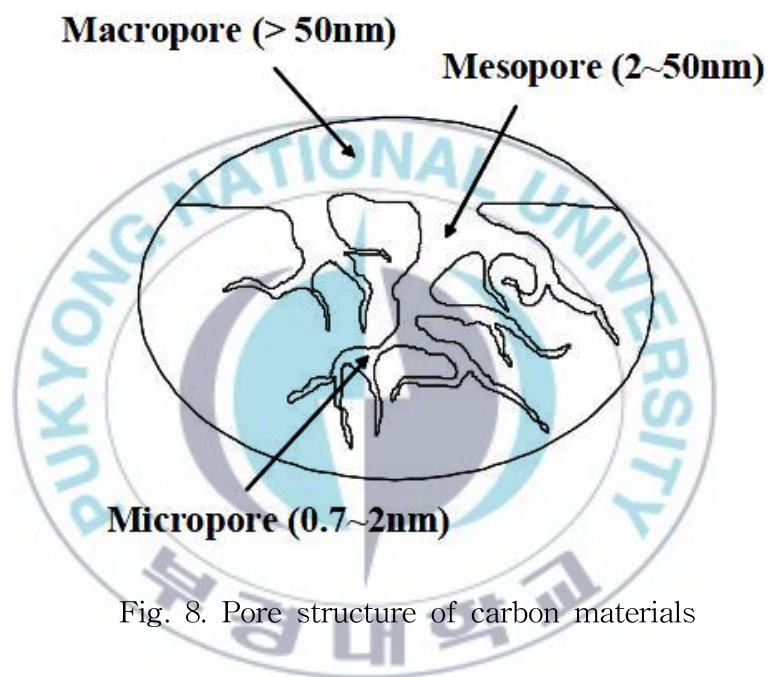


Fig. 8. Pore structure of carbon materials

2. 2. 2. 3. Carbon 의 화학적 성질

탄소 담지체는 넓은 표면적을 가지고 있으며 강한 산성이나 염기성에 안정한 불활성(inactivity)을 가지며 높은 녹는점과 관련하여 높은 열적 안정성을 가진다는 장점이 있다. 그러나 이러한 불활성으로 인해 탄소 담지체와 촉매 사이의 결합이 실리카와 알루미늄과 같은 산화물담체에 비해 약하여 활성종의 뭉침(aggregation) 현상의 발생 등 담지체로의 성능에 악영향을 미칠 수 있다[16]. 그러나 탄소 담지체에 촉매 담지 시 표면에 존재하는 산성 관능기는 금속이온 및 금속성 화합물의 흡착을 향상시켜 주며, 탄소 표면에 촉매제의 분산을 증대시킨다. 탄소 표면은 C축 방향으로 수직인 basal면과 C축 방향으로 평면인 edge면의 두 가지 결정면으로 이루어져 있다. edge면의 탄소원자는 graphitic π -전자 결합방법에 의해 서로 약하게 연결되어있는 결정면으로 반응성이 매우 강하여 산소나 황 같은 다른 원자들과 쉽게 결합하여 여러 가지 관능기를 형성한다. 이 관능기들 중 산소를 포함하는 표면관능기들은 강한 산성을 나타내는 카르복실릭 그룹, 수산화 페놀릭 그룹, 카르보닐 그룹 세가지로 나눌 수 있으며[17], 이러한 산성 관능기가 흡착거동, 표면특성 및 촉매작용에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.[Fig. 9]. 또한 탄소 표면의 화학종은 여러 처리 방법에 의해 달라지며 기상산화 및 액상산화 방법으로 표면산소 관능기양을 변화시킬 수 있으며 탄소표면에 존재하는 관능기의 종류와 농도를 정량화 할 수 있다. 습식 방법으로는 Boehm이 개발한 적정법이 있고, 건식 방법으로는 Temperature Programmed Desorption(TPD)[18-20], XPS[21-22], FT-IR 및 DRIFTS 방법[23-25] 등이 있다.

1) 기상 산화과정

탄소가 기상 산화과정을 거치게 되면 탄소표면에는 basal면보다 반응성이 높은 edge면이 많아지게 된다[26]. 또한 탄소를 기상으로 처리하게 되면 탄소표면이 거칠어져 비균질성이 높아지며, CO, CO₂의 기체가 발생하고 산성 관능기가 생성된다. 선행연구에 따르면 탄소가 기상산화과정을 거침에 따라 탄소표면의 비균질성이 높아져 입자의 이동을 억제하는 에너지의 장벽이 높아 금속입자의 분산도가 높아진다는 결과가 있다. 또한 산성관능기가 증가하게 되고, 그로 인해 금속입자와 탄소의 상호작용에 의해 담지되는 금속입자 크기가 작아진다고 보고되어있다[27, 28].

2) 액상 산화과정

액상의 질산, 황산, 과산화수소, 염산 등을 통하여 탄소표면을 산화시킬 수 있다. 액상 표면을 산화시키면 edge면인 카르복실릭 그룹, 수산화페놀릭 그룹, 카르보닐 그룹이 증가하며, 이는 강한 산성 관능기로서 금속 담지 시에 활성점(activity site)으로 작용하여 금속 입자의 뭉침(aggregation)을 방지하여 분산도 향상에 기여한다[28, 29].

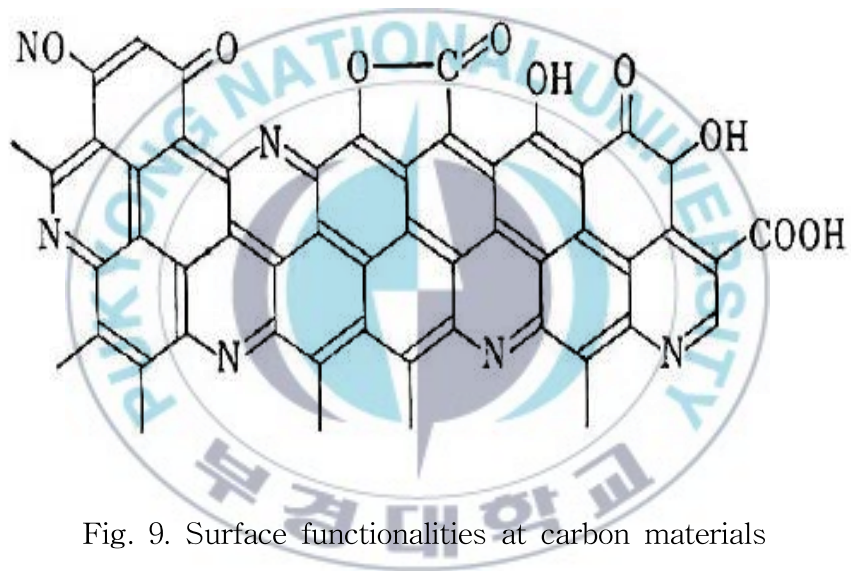


Fig. 9. Surface functionalities at carbon materials

3. 실험

3. 1. Pd/C 촉매 제조

3. 1. 1. 담지체 전처리

본 연구에서는 탄소 표면의 산성 관능기 도입, 메조포러스한 기공 분포와 불순물 제거를 위하여 탄소 지지체를 액상 산화 방법을 통하여 전처리하였다. 전처리 방법은 탄소 지지체에 2 M 질산과 2 M 황산 용액을 부피비로 1:1 첨가하여 2시간 동안 초음파 처리하였다.

3. 1. 2. Pd/C 촉매 합성법

본 실험에서 탄소 담지체는 Back Pearl 2000 (Cabot Co., 이하 BP로 약함)를 사용하였다. 표면에 산성 관능기 도입과 메조포러스한 기공분포를 위하여 탄소 지지체를 2 M 질산과 2 M 황산(Vol 1:1)에 2시간 동안 초음파 처리하여 사용하였다.

이온교환법을 이용하여 산 처리된 BP(이하 BP_P라고 약함)에 Palladium (Pd)을 5 wt% 담지시켜 5wt% Pd/C를 제조하였다. Fig. 10은 촉매 제조 계략도이다. 촉매제조는 Pd 입자의 균일한 입자 분포를 위하여 5 °C의 저온에서 이루어졌으며 반응온도 유지를 위하여 1 L glass-type 이중 자켓을 이용하였다. 먼저 Pd 전구체를 제조하기 위하여 PdCl₂ (Sigma Aldrich Inc.)를 0.1 M HCl 수용액에 0.1 M의 농도로 용해시켜 H₂PdCl₄를 제조하였으며 이 용액을 전구체로 사용하였다. 이 전구체 용액을 0.526 mM trisodium citrate (Sigma Aldrich Inc.) 수용액에 분산시켜 주었다(pH = 2). 충분히 교반시켜 준 뒤 NaOH 용액을 이용하여 전구체 용액의 pH가 6이 될 때까지 적정하였다. pH = 6으로 적정된 용액에 산 처리된 탄소를 투입

하여 탄소표면의 관능기와 전구체 수용액 속 팔라듐 이온의 충분한 이온 교환 시간을 위하여 2시간 동안 교반시켰다. 2시간 교반 후 탄소표면에서 이온 교환된 팔라듐을 환원시켜 주기 위하여 투입된 trisodium citrate의 1/2의 부피비로 sodium borohydride를 첨가 후 3시간 동안 교반하였다. 환원된 촉매는 진공여과필터를 이용하여 여과하였으며 증류수를 이용하여 수차례 세척하였다. 세척된 촉매는 80 °C에서 12시간 동안 건조하였다.



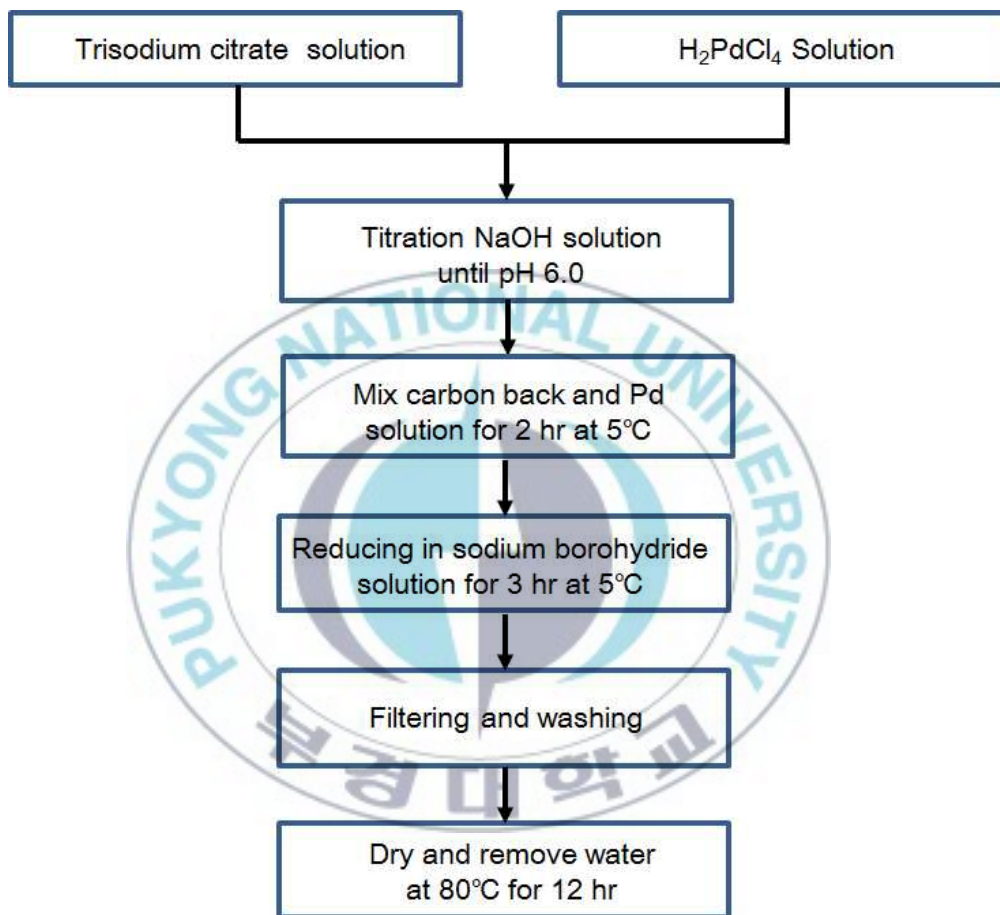


Fig. 10. Overall flow chart for Pd/C catalysts by ion exchange method

3. 2. Pd/C 촉매 특성 분석

3. 1. 1. 질소 흡·탈착 등온선 분석

Pd 담지에 따른 촉매의 비표면적과 기공크기 분포도를 알아보기 위하여 질소 흡·탈착 등온선 분석(surface area analyzer, ASAP2020, Micromeritics Instruments Corp., USA)을 행하였다. 시료 0.2 ~ 0.3 g 정도의 무게를 취하여 sample tube에 넣고 150 °C, 5 μ mHg 이하의 압력에서 240분 전처리를 완료하여, 분석하고자 하는 시료 표면에 존재하는 결정수와 휘발성 성분을 제거하였다. 전처리된 시료는 -196 °C에서 질소 흡착-탈착을 진행하여 흡착 등온선을 얻었다. 이렇게 구한 흡착 등온선을 통해 80 point법으로 BET식을 이용하여 비표면적을 구하였으며 t-plot을 이용하여 마이크로포어 면적 및 부피를 측정하였고 BJH method로부터 메조포어의 부피 및 기공의 직경을 계산하였다.

3. 1. 2. TGA (Thermogravimetric) 분석

탄소 담지체에 담지 된 Pd의 함량은 열중량분석기(Thermogravimetric analyst, TGA, TGA/SDTA 851e, Mettler toledo, Swiss)를 사용하여 확인하였다. 공기 중에서 Pd/C 촉매를 산화하여 탄소를 제거하는 과정에서 관찰된 질량변화와 남은 재의 질량을 보정하여 계산하였다. 온도 범위는 상온에서 800 °C까지 측정하였으며 20 °C/min의 속도로 승온시켜 공기 분위기에서 무게 감량을 측정하였다.

3. 1. 3. XRD (X-ray Diffraction) 분석

제조된 Pd/C 나노촉매입자의 Pd를 확인하고 결정모양 및 크기를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction analysis, XRD, D/MAX 2500-V/PC, Rigaku, Japan)을 행하였으며, 40kV, 30mA에서 Cu-K α (λ = 1.5405 Å)을 사용하여 스캔속도를 5 °C/min으로 2 θ 값을 20~90° 범위에서 측정하였다. XRD 분석결과 중 Pd의 주피크 반폭치(FWHM)를 측정하였고, Scherrer 방정식(1)을 통해 Pd 입자의 크기를 확인하였다. 또한 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission transmission electron microscope, FE-TEM)에서 분석된 결과와 비교하여 그 일치성 여부를 확인하였다.

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_{\max}} \quad (1)$$

여기서 L은 결정크기, λ 는 X-ray radiation의 파장, θ 는 Bragg angle, B는 반가폭 (FWHM, radian)이다.

3. 1. 4. FE-TEM 분석

활성탄에 담지된 Pd 입자 크기와 분산도를 알아보기 위하여 전계 방사형 주사전자현미경 (Field emission transmission electron microscope, FE-TEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)이미지를 촬영하였다. 시편은 메탄올에 촉매를 소량 넣고 초음파로 30분 동안 분산시킨 후 카본이 코팅된 그리드에 올려 시편을 제조하였다.

3. 1. 5. CO 화학흡착 (CO-chemisorption) 분석

Pd 입자의 분산도 (dispersion) 측정을 위해 CO 화학흡착(CO-chemisorption, AUTOCHEM 2920, Micromeritics Instruments Corp., USA)을 수행하였다. U 자형 반응기에 샘플 0.2 g을 칭량하여 투입하여준다. 시료의 전처리는 아르곤 분위기에서 행해졌으며 상온에서 10 °C/min의 속도로 110 °C까지 승온시킨 후 20분간 유지하여 준 뒤, 110 °C에서 200 °C까지 승온시킨 후 10 % H₂/Ar분위기 하에서 60분 동안 유지하면서 환원시켜주었다. 그 후, 아르곤 분위기로 전환하여 50 °C까지 냉각시켜 전처리를 완료하였다. 전처리 후 50°C에서 10 % CO/Ar가스를 Pulse방법으로 주입하여 Pd에 흡착되는 CO의 양을 측정하여 Pd의 분산도를 측정하였다. Pd의 분산도는 Pd : CO = 2 : 1로 화학 흡착하는 것으로 가정하여 계산하였다.



3. 3. 무수말레인산의 수소화 반응 특성

3. 3. 1. 실험방법 및 장치

무수말레인산의 수소화 반응 특성을 파악하기 위하여 무수말레인산 (99.9 %, 용산화학(주))을 사용하였으며, 촉매는 Pd가 5wt % 담지된 Pd/C를 wet 형태로 N.E Chem corp.로부터 구입하였다. 질소와 수소는 순도 99.99 %이상의 고순도 가스를 사용하여 실험을 진행하였으며 물은 2차 증류수를 사용하였다. 본 반응을 진행하기 위해서 316SS 재질의 100 mL 고압 반응기에 무수말레인산 24.02 g(0.245 mol)과 증류수 50.98 g을 glass type의 liner에 투입한다. 이때 반응물의 양은 반응기 부피의 75 % 넘지 않는 것이 좋다. 촉매는 반응물과 함께 넣되 그 양은 반응되는 말레인산 대비 1 wt% (0.29 g)로 하여 반응기에 넣고 반응장치를 조립하였다. 반응기 조립 후 질소 가스로 2~3회 purge 해주어 반응기 내부에 잔존 산소를 완전히 제거하였고 이 후 내부에 남은 질소도 수소를 이용하여 동일한 방법으로 제거하였다. 그 후 반응기 내부를 수소 분위기로 만든 후 반응기의 온도를 실험온도로 설정하고, 실험온도에 도달 시 수소 압력조절기를 이용하여 실험 압력까지 증압하여 실험을 진행하였다. 수소는 압력조절기에서 설정한 압력으로 공급되며 수소가 소모되는 양만큼만 반응기 내부로 유입되게 하였다. 반응기 내부 온도는 thermocouple로 측정되며 반응기 내부온도 조절은 electric band heater와 cooling coil에 의하여 조절하였고 반응기 내부 냉각코일에 공급되는 냉각수는 외부에서 수동으로 공급하였다. 수소는 반응기 내부로 수소관을 통하여 공급되며 반응액의 교반은 마그네틱 드라이브에 의해 행하여 졌다. 이때 교반기에 부탁된 임펠러는 pitched turbine type을 사용하였다. 반응 종료 후 가스 배출 밸브를 매우 천천히 열어 반응기 압력이 0이 될 때까지 수소가스를 배출시킨다. 이후

반응기 내부에 잔존하는 수소가스를 완전히 제거하기 위해 질소 purge를 진행하였고 다음 반응기를 해체하여 반응물을 회수하였다. 반응물과 촉매의 분리 시 반응물이 냉각되어 석출되는 것을 막기 위하여 열 여과를 진행하였으며, 분리된 여과액은 호박산의 용해도 차이를 이용하여 재결정화를 하였다. 여과액을 교반하면서 냉수로 10 ℃까지 냉각하여 결정을 얻어 건조였고 건조된 생성물은 HPLC를 이용하여 분석하였다. Fig. 11에는 무수말레인산의 합성방법을 도식화하여 나타내었으며, 반응장치 개략도는 Fig. 12와 같다.



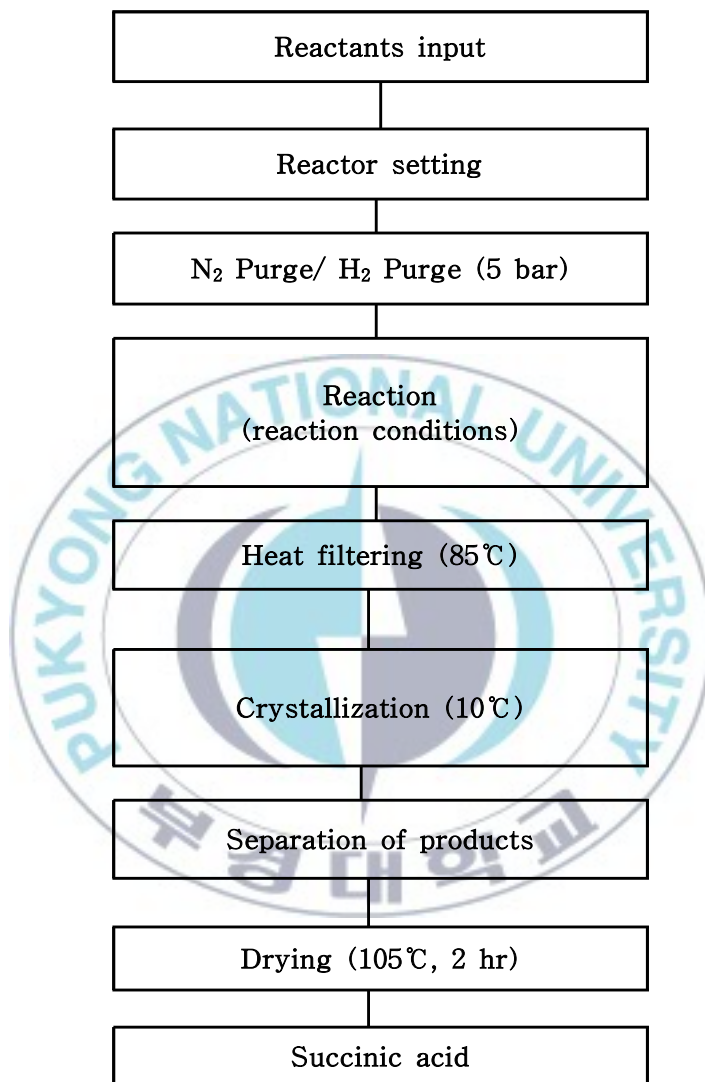


Fig. 11. Overall flow chart for synthesis of succinic acid



Fig. 12. 100 mL autoclave reactor for hydrogenation of maleic anhydride

3. 3. 2. 분석 방법

호박산 및 불순물의 순도 분석을 위해 High Performance Liquid Chromatography (HPLC, 1100 Sries LC system, Agilent, USA)를 통하여 분석을 진행하였다. 분석하고자 하는 시료들은 저분자의 비휘발성 유기산 (non-volatile organic acid)으로 이에 알맞은 column을 선정하여 분석을 진행하였다. HPLC를 이용한 분석방법은 아래 Table 1과 같다.



Table 1. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysis method

Instrument : HPLC, Agilent, HPLC 1200 series

Detector : UV detector (210nm)

Mobile Phase : 0.1M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH 2.5 with H_3PO_4)

Column : CAPCELL PAK C-18AQ (4.6 X 250mm X $5\mu\text{m}$)

Flow Rate : 1.0 mL/min

4. 결과 및 고찰

4. 1. Pd/C 촉매 특성 분석

4. 1. 1. 상용촉매 특성 분석

호박산 합성을 위한 무수말레인산의 수소화 반응을 위하여 본 실험에서는 N.E CHEMCAT 社의 Pd/C 촉매를 사용하였다. Pd가 5wt% 담지된 NX-type의 제품을 사용하였으며 50 % 수분을 함유한 wet한 상태로 사용하였다. 사용한 상용 촉매의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타내었다



Table 2. Summary of characterizations on commercial Pd/C catalyst

	Pd loading (wt %)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)	Pd particle size by TEM	Pd particle size by XRD	Metal Dispersion (%)
Commercial Pd/C	5.36	487.14	0.5386	0.0952	0.401	8.352	6.5	5.82	5.43

4. 1. 1. 1. TGA (Thermogravimetric) 분석

열중량 분석기(Thermogravimetric analyst, TGA)를 사용하여 활성탄에 담지 된 Pd 촉매 (N.E Chem corp.)에서 Pd 담지량을 확인하였다. 온도 범위는 상온에서 800 °C까지 측정하였으며 20 °C/min의 속도로 승온시켜 공기 분위기에서 무게 감량을 측정하였다. Pd/C촉매의 열중량 분석 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 분석결과 초기 상온에서 약 100 °C 까지 온도가 증가함에 따라 약 46 %의 무게 감소를 확인하였는데, 이는 촉매에 함유되어 있는 수분으로 확인되었다. 이후 약 350 °C 까지 무게 감량이 일어나지 않았는데 이는 촉매가 350 °C 온도 범위 내에서 열적 안정성을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 촉매의 열적 처리가 필요한 경우에는 350 °C이내에서 이루어져야 한다. 이후 온도에서는 약 560 °C까지 약 41 %의 급격한 무게 감량이 발생하였다. 이러한 결과는 약 350 °C부터 탄소성분이 부분적으로 공기 중의 산소와 반응을 시작하며, 약 400 °C이상부터 급격하게 연소되기 시작하여 약 560 °C에서 탄소성분이 완전히 연소되는 것으로 나타나는 결과이다. 이후 560 °C에서 800 °C까지는 온도 감량이 더 이상 일어나지 않는 것으로 보아 본 촉매에 담지 된 Pd의 함량이 약 5 wt% 임을 확인하였다.

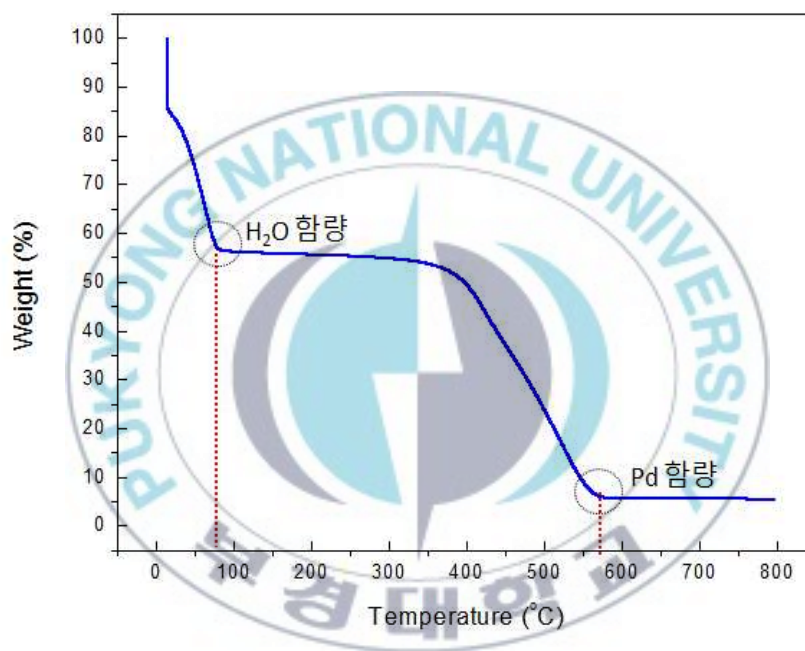


Fig. 13. TGA results of commercial Pd/C catalyst

4. 1. 1. 2. XRD (X-ray Diffraction) 분석

X선 회절 분석기(X-ray diffraction analysis, XRD)를 이용하여 Pd/C (N.E Chem corp.) 촉매 내 Pd를 확인하고 입자 크기를 분석하였다.

Fig. 14는 Pd/C 촉매의 X선 회절 패턴을 보여준다. $2\theta = 26.3^\circ$ 에서 관측된 피크의 경우, 카본의 결정화도를 나타낸다. Pd 특성 그래프 분석결과 $2\theta = 39.92^\circ$, 46.43° , 67.77° (JCPDS No. 87-0643)에서 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0)면에 해당하는 면심입방구조 (FCC; faced-centered cubic)의 Pd 결정면 피크가 관찰되었다. Pd의 주피크 반폭치(FWHM)를 측정하여 Scherrer 방정식을 통하여 Pd입자크기를 계산하였다. 계산결과 Pd/C 촉매의 입자 크기는 약 5.8 nm로 나타났으며, 이 크기는 FE-TEM 이미지상의 결과와도 일치한다.



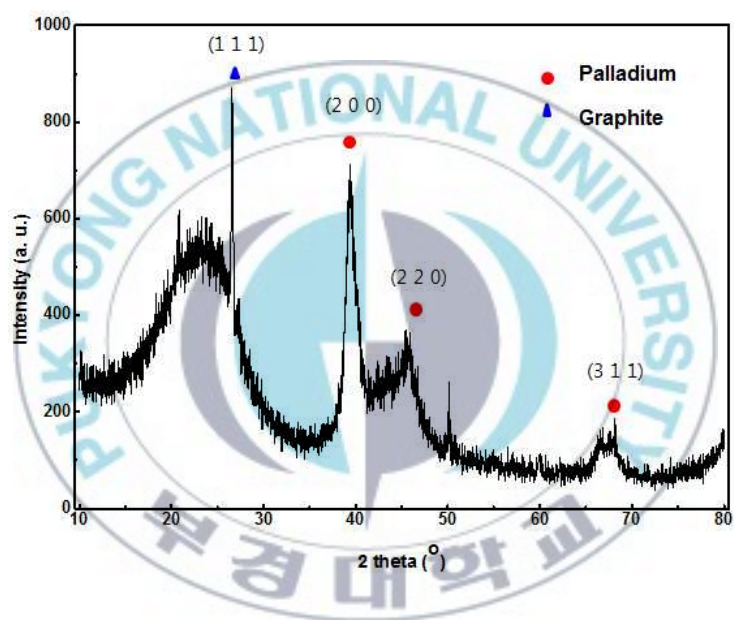
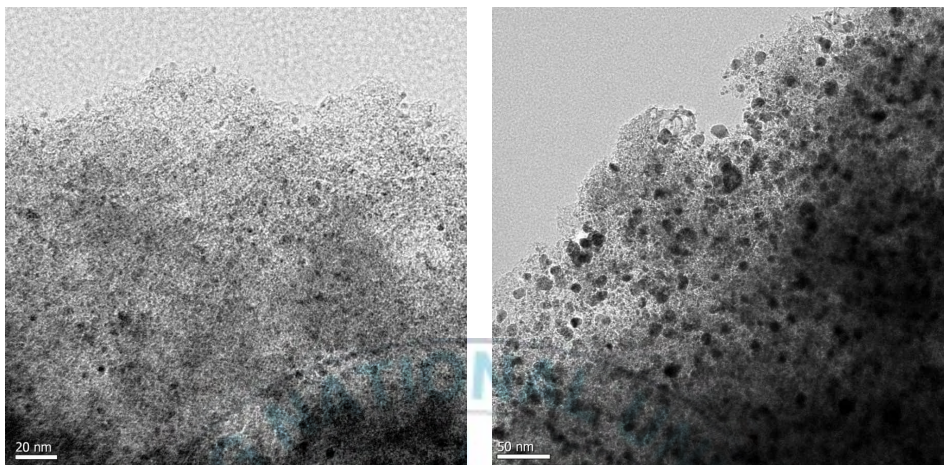


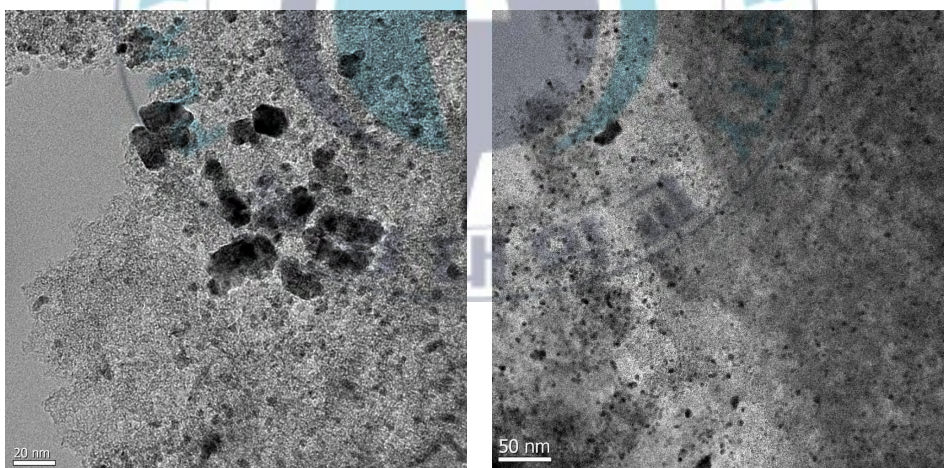
Fig. 14. X-ray patterns of commercial Pd/C catalyst

4. 1. 1. 3. FE-TEM 분석

활성탄에 담지 된 Pd 입자크기와 분산도를 알아보기 위하여 방사형 주사전자현미경(Field emission transmission electron microscope, FE-TEM) 이미지를 촬영하였으며 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. TEM을 통해 확인된 Pd의 입자크기는 약 5~10 nm로, XRD에서 계산된 결과와 유사함을 확인하였다. 대부분의 Pd는 활성탄에 고르게 담지 되어있었지만, 부분적으로 Pd의 담지가 되지 않은 부분도 확인하였다. 반응 후 촉매의 형상변화를 FE-TEM을 통하여 확인하였고, 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 본 촉매로 반응 후 활성탄 내 일부 Pd의 뭉침(aggregation) 현상이 관찰되어 Pd 입자 크기가 증가됨(20~30 nm)을 확인하였다. Pd의 입자 크기와 입자 분포는 촉매 활성을 결정하는 중요한 요인으로 작용한다. 따라서 촉매 재사용 주기 확립을 위해서는 반응 횟수에 따른 Pd의 형상 변화 및 입자 분포에 대한 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것으로 보인다.



(a) Distribution and size of Pd particles (before reaction)



(b) Distribution and size of Pd particles (after reaction)

Fig. 15. FE-TEM images of commercial Pd/C catalyst

4. 1. 2. 제조된 Pd/C 촉매의 특성 분석

4. 1. 2. 1. 질소 흡·탈착등온선 분석

탄소 담지체와 Pd/C 촉매의 표면적, 기공크기 및 기공분포를 알아보기 위하여 질소 흡·탈착 곡선 분석을 진행하였다. 기체상의 질소의 흡착량을 통하여 흡착등온식을 얻었으며 BET법으로 비표면적을 구하였다. 탄소 표면 내 마이크로포어의 부피 및 면적은 t-plot 법에 의해 구하였으며 기공크기 및 메조포어의 부피는 BJH법에 의해 계산하였다. 탄소 담지체와 제조된 Pd/C 질소 흡·탈착곡선 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 전처리 전 탄소 담지체에 비하여 전처리 후 탄소 담지체의 전체 비표면적은 감소하였고 마이크로포어의 부피는 소폭 감소한 반면 메조포어의 볼륨은 소폭 증가하였다. 이와 같은 결과는 전처리 전후 탄소 담지체의 기공분포도를 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 16의 그래프를 보면 전처리 후 탄소가 전처리 전 탄소보다 메조포어 영역이 증가하였는데 이는 탄소의 전처리 후 마이크로포어가 산에 의해 침식되어 메조포어로 바뀌면서 나타나는 결과로 예상된다. 이에 따라 비표면적도 감소되는 것으로 생각된다. 전처리된 탄소 담지체에 Pd 담지 시(제조된 Pd/C 촉매) 물리적 변화를 살펴보면 전체 비표면적 및 기공부피가 감소하였고, 전체 비표면적 감소율 중 메조포어 부피의 감소율이 마이크로포어 부피의 감소율보다 더 큼을 확인하였다. 이는 마이크로포어에서는 물질전달이 어려워 Pd의 담지가 잘 이루어지지 않고, 메조포어 영역에서 Pd의 담지가 잘 이루어기 때문으로 생각된다.

Table 3. Isothermal graph of nitrogen adsorption/desorption of prepared Pd/C catalyst

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)
Non pre-treatment carbon	1433.5	669	2.3541	6.49
Pre-treatment carbon	1352.7	608.4	2.0481	6.68
Pd/BP_P	1082.1	480.5	1.7321	6.25

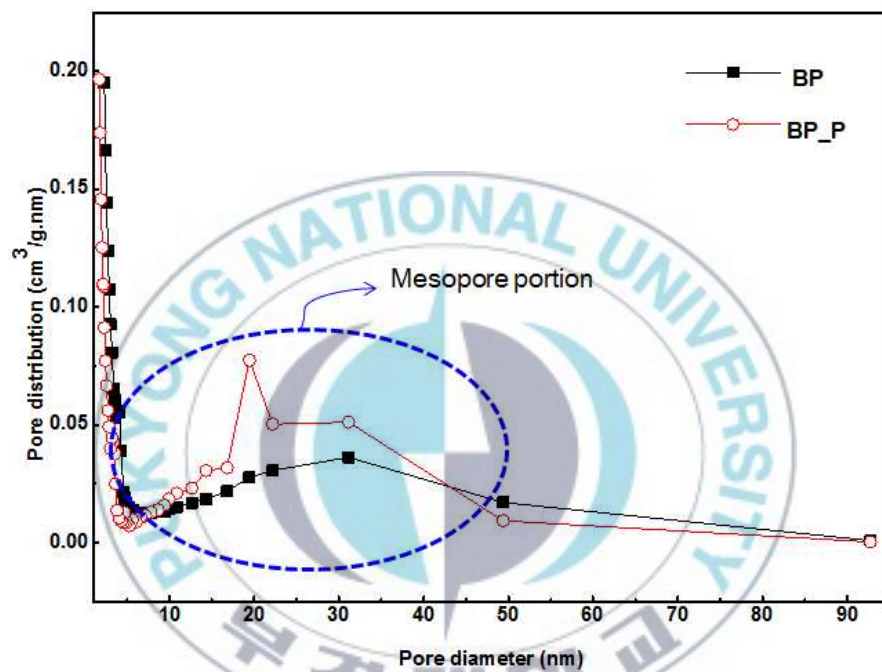


Fig. 16. Pore size distribution of carbon support

4. 1. 2. 2. XRD (X-ray Diffraction) 분석

Fig. 17은 실험실에서 제조된 Pd/C 촉매의 X선 회절 패턴 분석 결과이다. 전처리된 탄소에 Pd를 담지 한 경우와 전처리되지 않은 탄소에 Pd를 담지한 경우 모두 $2\theta = 26.3^\circ$ 에서 탄소의 peak가 관측 되어 탄소담지체의 전처리유무가 탄소의 결정화도에는 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 또한 두 촉매 모두 $2\theta = 39.92^\circ, 46.43^\circ, 67.77^\circ$ (JCPDS No. 87-0643)에서 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0)면에 해당하는 면심입방구조 (FCC; face-centered cubic)의 Pd 결정면 피크가 관찰되어 탄소 담지체의 전처리 유무와 관계없이 Pd의 담지가 됨을 확인하였다. XRD 결과 Pd의 주피크의 반폭치(FWHM) 구하였고 Scherrer 방정식으로 입자크기를 계산하였다. 계산결과, 전처리를 하지 않은 탄소에 담지 한 Pd의 입자 크기는 평균 4.3 nm이며 전처리한 탄소에 담지된 Pd는 약 2.19 nm의 입자 크기를 가졌다. 입자 크기 및 분산상태는 FE-TEM 분석결과를 통하여 다시 한 번 확인하였다.

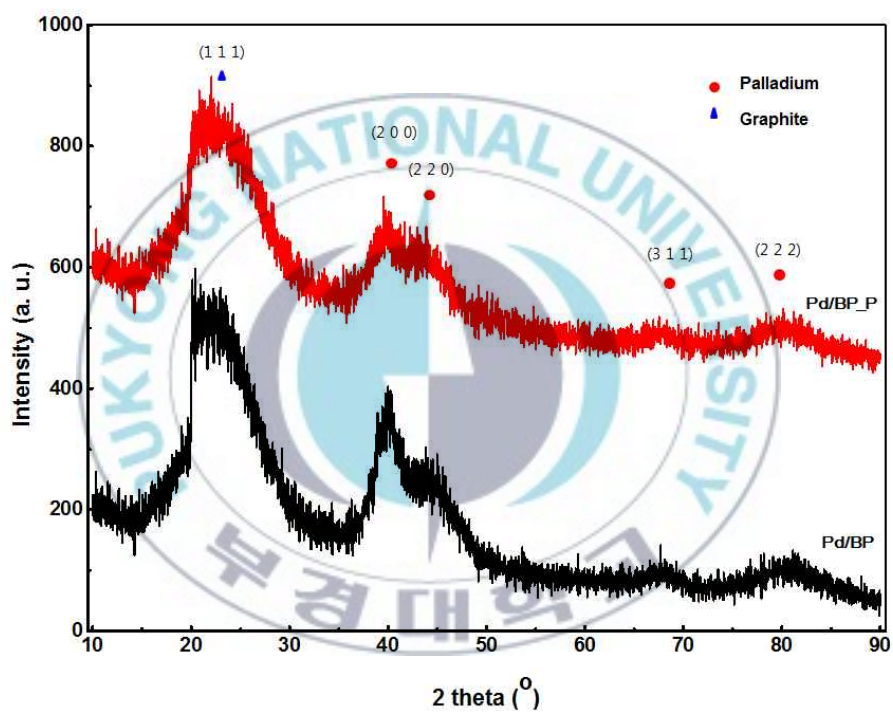
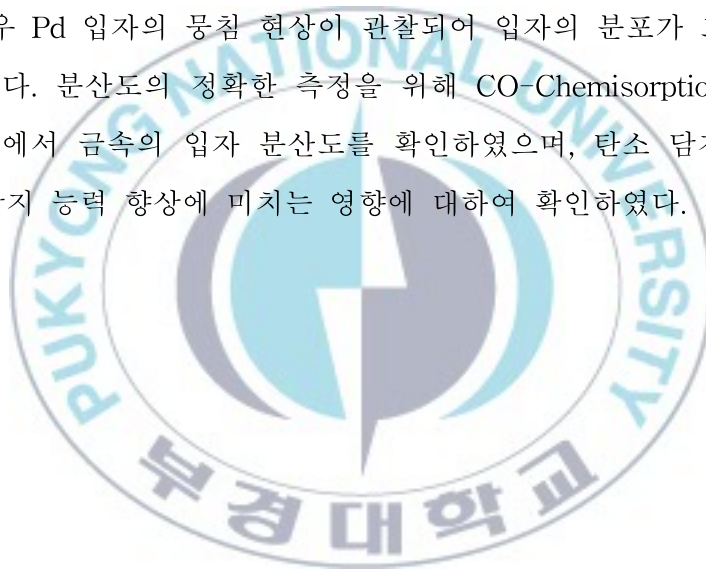
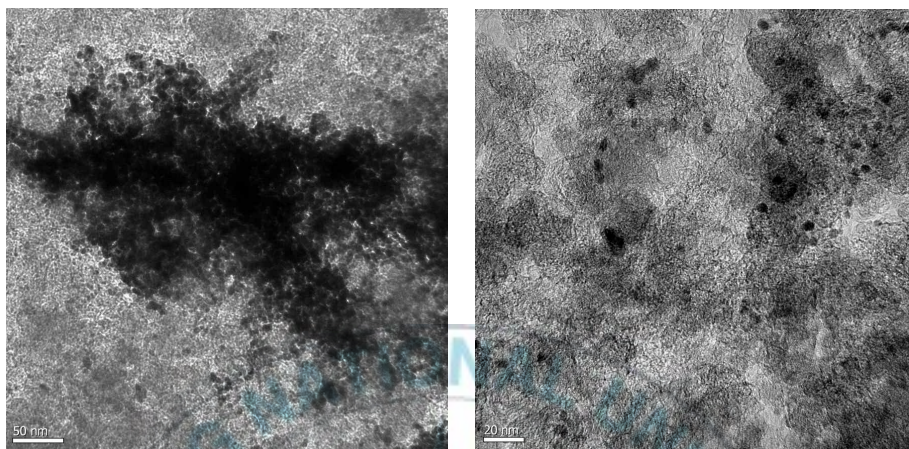


Fig. 17. X-ray patterns of prepared Pd/C catalyst

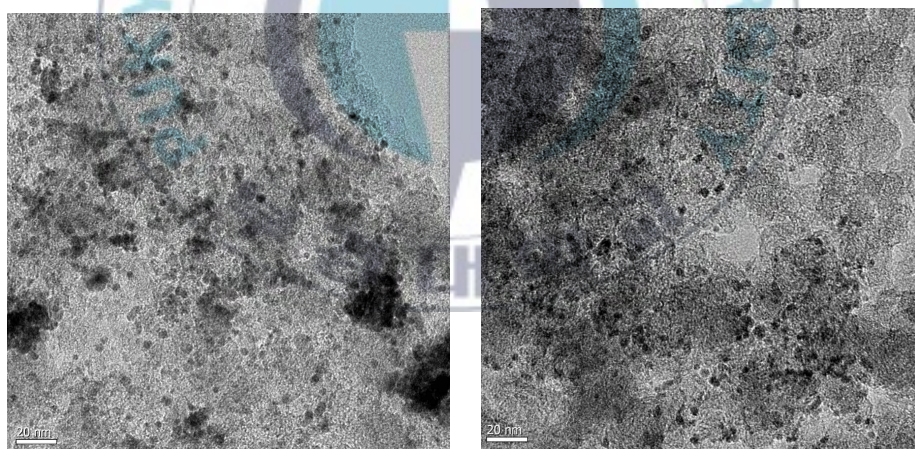
4. 1. 2. 3. FE-TEM 분석

Pd 입자 크기 및 분산상태 등 담지특성을 알아보기 위하여 방사형 주사전자현미경(Field emission transmission electron microscope, FE-TEM) 이미지를 촬영하였으며 그 결과를 Fig. 18에 나타내었다. FE-TEM을 통해 확인된 Pd의 입자크기는 전처리를 하지 않은 탄소 담지체에 담지된 Pd의 입자는 약 5 nm이며, 전처리된 탄소에 담지된 Pd 입자는 약 3.2 nm 크기로 이는 XRD에서 계산된 결과와 유사함을 확인하였다. 전처리 한 탄소 담지체에 담지된 Pd는 대부분 고르게 담지되어 있었지만, 전처리를 하지 않은 경우 Pd 입자의 뭉침 현상이 관찰되어 입자의 분포가 고르지 않음을 확인하였다. 분산도의 정확한 측정을 위해 CO-Chemisorption을 이용하여 담지축매에서 금속의 입자 분산도를 확인하였으며, 탄소 담지체의 전처리가 Pd 담지 능력 향상에 미치는 영향에 대하여 확인하였다.





(a) Distribution and size of Pd particles (non pre-treatment)



(b) Distribution and size of Pd particles (pre-treatment)

Fig. 18. FE-TEM images of prepared Pd/C catalyst

4. 1. 2. 4. CO 화학흡착 (chemisorption) 분석

Pd 입자의 분산도(dispersion)측정을 위해 CO 화학흡착(CO-chemisorption)을 수행하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 전처리한 탄소에 담지된 Pd의 분산도는 11.30 %로 전처리를 하지 않은 담지체에 담지된 Pd의 분산도보다 약 2배 높았다. 이는 앞선 질소의 흡·탈착 분석결과에 의해 설명될 수 있다. 앞선 탄소 담지체 전처리전후 질소의 흡·탈착 분석결과에 따르면 전처리 후 메조포어양이 증가하였으며 이에 따라 촉매의 담지 효율이 증가한 결과로 예상된다. 일반적인 담지체는 비표면적이 증가할수록 금속 입자의 분산도는 증가하지만, 탄소 담지체의 경우 기공의 직경 및 형태에 따라서도 흡착질의 침투여부가 달라지며 흡착속도도 달라지기 때문에 탄소 담지체는 넓은 비표면적도 중요하지만 마이크로포어와 메조포어의 비율도 담지효율에 영향을 미치는 중요한 인자로 사료된다.

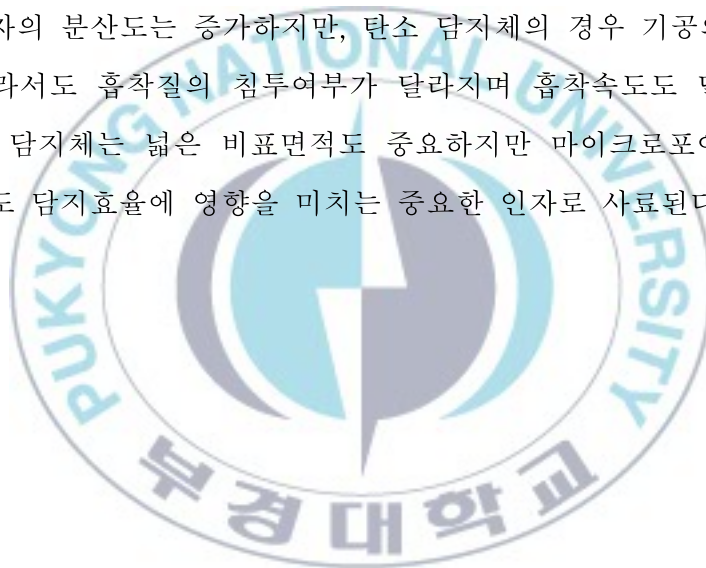


Table 4. CO chemisorption result of prepared Pd/C catalyst

CO Chemisorption	Metal Dispersion (%)	Metallic Surface Area	
		m ² /g sample	m ² /g metal
Pd / BP	7.43	1.6556	33.1119
Pd / BP_P	11.30	2.5174	50.3477

Table 5. Summary of characterizations on prepared Pd/C catalyst

Pd loading (wt %)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_{BJH} (nm)	Pd particle size by TEM (nm)	Pd particle size by XRD (nm)
Pd / BP_P	1082.16	1.7321	0.1961	1.1448	6.25	3.2	2.19
Pd / BP	1158.89	2.4726	0.2467	1.6741	9.07	5.0	4.3

4. 2. 무수말레인산의 수소화 반응 특성

Pd/C 촉매를 이용한 호박산 합성 반응에서 공정변수에 따른 수소화 반응 특성을 파악하기 위하여 반응온도, 수소압력, 교반속도, 촉매량, 임펠러 종류 변화에 따른 생성물의 분포를 확인하였다.

4. 2. 1. 교반속도에 따른 영향

반응온도 90 °C, 반응압력 10 bar, 반응시간 150 분, 촉매량 1.0 wt% 조건에서 교반속도를 200~900 rpm로 변화시켜 무수말레인산의 수소화 반응에서 교반속도에 따른 영향을 확인하였다. 액상 수소화 반응은 기상반응보다 더 많은 물질전달의 영향을 고려해야하는 복잡한 system을 가지며, 이중 교반속도는 물질전달에 가장 큰 영향을 주는 중요한 변수 중 하나이다. 교반효과는 촉매가 반응계에 부유할 수 있도록 해주고 액상에서 수소의 체류시간을 증가시켜 기-액 물질전달을 촉진시켜주는 중요한 역할을 한다. Table 6은 무수말레인산을 이용한 수소화 반응에서 교반속도에 따른 호박산의 선택도 및 수율 결과를 나타내었으며, Fig. 19에 그에 따른 생성물 분포를 도식화하였다. 동일한 반응조건에서 교반속도가 200 rpm에서 900 rpm으로 증가할 때 생성물의 수율은 20.52 %에서 98.57 %까지 계속적으로 증가하였다. 그러나 호박산의 순도는 교반속도가 700 rpm까지 증가함에 따라 꾸준한 증가를 보이다가 그 이상의 교반속도에서는 700 rpm인 경우와 동등 수준의 호박산 순도가 유지됨을 확인하였다. 반대로 반응 출발물질인 말레인산과 중간생성물인 푸마릭산의 순도는 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 일반적인 수소화 반응 특성에 의하여 설명되어질 수 있다. 수소화 반응에서의 교반속도 증가는 기-액 계면에서의 수소 용해도를 증가시켜 물질전달 속도가 향상되고 이에 따라 반응성이 향상된다. 따

라서, 교반속도 증가에 따라 반응물인 말레인산의 농도가 감소하는 것은 반응성이 증가됨에 따른 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 700 rpm 이상의 교반속도에서는 반응효율이 크게 차이가 나지 않는 것으로 생각된다.



Table 6. Effect of agitation speed on commercial Pd/C catalyst

Agitation speed (rpm)	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
200	20.52 %	76.79 %	3.67 %	19.35 %	N.D ⁵
400	64.10 %	71.96 %	6.98 %	20.67 %	N.D
600	85.36 %	80.40 %	2.12 %	17.20 %	N.D
700	89.62 %	99.66 %	0.73 ppm	4.59 ppm	N.D
800	94.73 %	99.78 %	N.D	N.D	N.D
900	98.57 %	99.87 %	N.D	3.76 ppm	N.D

¹Reaction conditions: 10 bar, 90 °C, 150 min, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

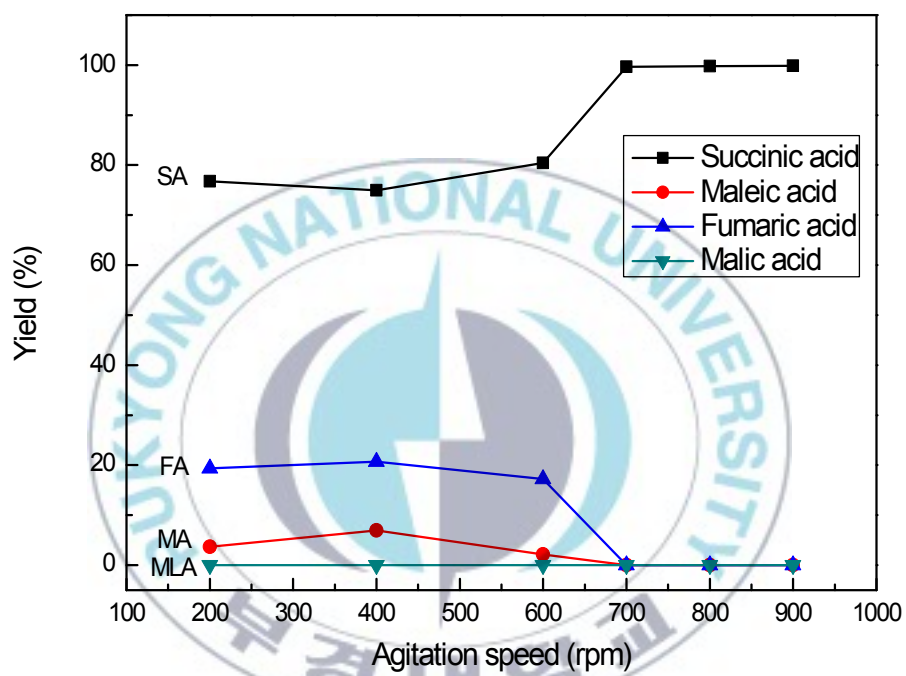


Fig. 19. Effect of agitation speed on commercial Pd/C catalyst

4. 2. 2. 반응온도에 따른 영향

일반적인 반응에서 온도가 올라감에 따라 활성화 에너지가 증가하고 이로 인해 반응속도가 빨라지므로 반응온도는 반응속도 향상에 큰 영향을 주는 인자 중 하나라고 할 수 있다. 반응압력 10 bar, 교반속도 700 rpm, 반응시간 150분, 촉매량 1.0 wt% 조건에서 반응온도를 50~150 °C로 변화시켜 무수말레인산의 수소화 반응에서 반응온도에 따른 영향을 확인하였고 그 결과를 Table 7과 Fig. 20에 나타내었다. 반응온도가 50 °C에서 150 °C로 증가함에 따른 생성물의 수율변화는 거의 차이가 없었으며, 호박산의 순도는 98.39 % (at 50 °C)에서 99.68 % (at 130 °C)로 소폭 증가함을 확인하였다. 그러나 반응온도가 증가됨에 따라 푸마릭산의 순도는 감소하는 경향을 보였다. 말릭산은 150 °C에서 처음 생성되기 시작하였다. 푸마릭산은 호박산이 생성됨과 동시에 생성되기 시작하여 점차 소멸되는 경향을 보이는 반면, 말릭산은 푸마릭산의 소멸 후에 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험 결과 70~150 °C 범위 내 온도에서 높은 호박산의 순도와 낮은 불순물의 농도를 가짐을 확인하였다

Table 7. Effect of reaction temperature on commercial Pd/C catalyst

Reaction temperature (°C)	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
50	89.71 %	97.38 %	N.D	2.58 %	N.D ⁵
70	92.36 %	99.16 %	N.D	354 ppm	N.D
90	89.62 %	99.66 %	0.73 ppm	4.59 ppm	N.D
110	93.82 %	99.85 %	N.D	14.4 ppm	N.D
130	88.46 %	99.68 %	N.D	6.0 ppm	N.D
150	88.28 %	99.48 %	N.D	N.D	241 ppm

*Reaction conditions: 10 bar, 700 rpm, 150 min, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

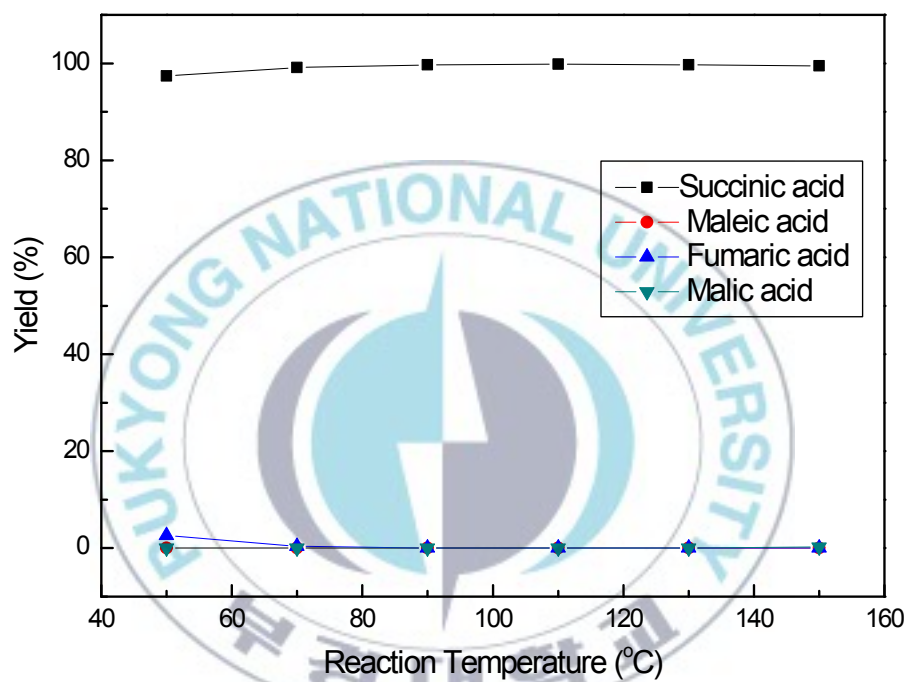


Fig. 20. Effect of reaction temperature on commercial Pd/C catalyst

4. 2. 3. 촉매량에 따른 영향

사용되는 촉매의 양 또한 반응 속도와 선택도에 영향을 미친다. 촉매의 양이 너무 적으면 반응활성이 떨어지게 되어 반응 속도가 느려지고, 너무 많아도 활성점의 과도한 증가로 인하여 부반응물이 생성될 수 있기 때문에 적절한 촉매량 선정이 필요하다. 일반적으로 촉매의 투입량은 0.1~5 wt% 범위로 사용하는데, 특별한 경우에 그 이상의 촉매량을 사용하기는 하지만 경제적인 측면에서 볼 때 적합하지 않다. 특히 수소화 반응에서는 Pd, Pt, Ru 등 귀금속 촉매를 사용하므로 촉매 재사용 및 회수 등을 고려한 적절한 촉매량 선정은 매우 중요하다. 본 실험에서는 반응온도 90℃, 반응압력 10 bar, 교반속도 700 rpm, 반응시간 150분 조건에서 촉매량을 0.1~2.0 wt%로 변화시켜 무수말레인산의 수소화 반응에서 촉매량에 따른 영향을 확인하였다. Table 8과 Fig. 21는 촉매량에 따른 무수말레인산의 수소화 반응 결과이다. 촉매량이 0.1 wt%에서 2.0 wt%로 증가함에 따라 생성물의 수율 및 호박산 순도는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 100 mL 반응기의 특성상 반응기의 용량이 작아서 적은양의 촉매만으로도 충분히 반응에 참여하여 기상(수소)-액상(반응물)-고상(촉매)의 접촉효율이 증가했기 때문으로 보인다.

Table 8. Effect of catalyst loading amount on commercial Pd/C catalyst

Catalyst amounts (wt%)	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
0.1	92.59 %	99.97 %	45 ppm	20 ppm	N.D ⁵
0.3	92.90 %	99.78 %	N.D	7.80 ppm	N.D
0.5	91.19 %	99.62 %	N.D	9.52 ppm	N.D
0.7	91.17 %	99.79 %	N.D	N.D	N.D
1.0	89.62 %	99.66 %	0.73 ppm	4.59 ppm	N.D
1.5	93.53 %	99.55 %	11.93 ppm	91.6 ppm	N.D
2.0	90.46 %	99.59 %	57.29 ppm	10.9 ppm	N.D

¹Reaction conditions: 90 °C, 10 bar, 700 rpm, 150 min, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

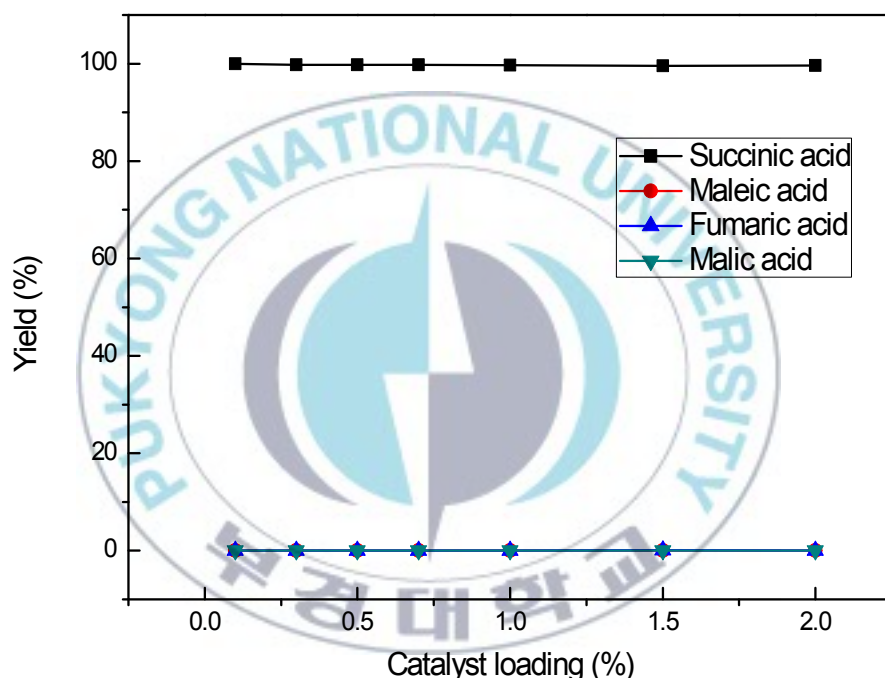


Fig. 21. Effect of catalyst loading amount on commercial Pd/C catalyst

4. 2. 4. 반응시간에 따른 영향

반응온도 90 ℃, 반응압력 10 bar, 교반속도 700 rpm, 촉매량 1.0 wt% 조건에서 반응시간을 30~300분으로 변화시켜 무수말레인산의 수소화 반응에서 반응시간에 따른 영향을 확인하였다.

Table 9는 무수말레인산을 이용한 수소화 반응에서 반응시간에 따른 수율과 생성물의 분포 결과를 나타내었고, Fig. 22에 생성물 분포를 도식화 하였다. 최소 반응시간인 30분 합성 시, 생성물의 수율은 14.06 %, 호박산의 선택도는 72.81 %로 낮았으며, 반응시간을 60분으로 설정하여 실험하였을 때, 수율은 89.6 %, 호박산의 선택도는 99.68 %로 높은 순도를 얻을 수 있었다. 반응시간이 60분에서 300분으로 증가함에 따른 생성물의 수율 및 호박산의 순도는 거의 변화가 거의 없었다. 또한 반응시간이 증가할수록 말레인산과 수소의 접촉시간이 길어져 반응물인 말레인산과 부반응물인 푸마릭산이 감소되는 경향을 확인하였다. 이는 반응온도에 따른 결과와 유사한 경향을 가진다. 푸마릭산의 함량이 감소함에 따라 호박산의 생성이 늘어남으로 보아, 푸마릭산은 호박산으로 가는 과정의 중간 생성체임을 알 수 있다.

Table 9. Effect of reaction time on commercial Pd/C catalyst

Reaction time (min)	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
30	14.06 %	72.81 %	4.66 %	22.43 %	N.D ⁵
60	89.60 %	99.68 %	8.99 ppm	44.6 ppm	8.99 ppm
90	92.87 %	99.57 %	N.D	7.31 ppm	N.D
120	94.84 %	99.74 %	N.D	4.8 ppm	N.D
150	89.62 %	99.66 %	0.73 ppm	4.59 ppm	N.D
180	96.30 %	99.88 %	N.D	4.97 ppm	N.D
240	91.55 %	99.71 %	N.D	N.D	N.D
300	96.56 %	99.89 %	N.D	N.D	N.D

*Reaction conditions: 90 °C, 10 bar, 700 rpm, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

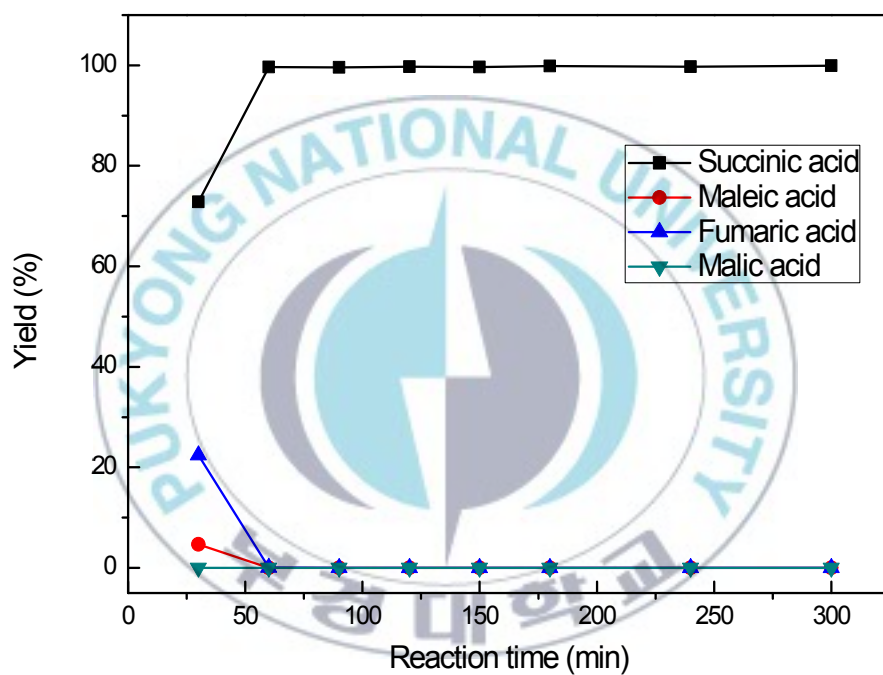


Fig. 22. Effect of reaction time on commercial Pd/C catalyst

4. 2. 5. 반응압력에 따른 영향

반응온도 90 °C, 반응시간 150분, 교반속도 700 rpm, 촉매량 1.0 wt% 조건에서 반응압력을 3~15 bar로 변화시켜 무수말레인산의 수소화 반응에서 반응시간에 따른 영향을 확인하였으며 그 결과를 Table 10과 Fig. 23에 나타내었다. 반응압력을 3~15 bar로 변경하여 실험한 결과, 반응물의 수율 및 호박산의 순도는 3 bar에서 56.30 %, 84.16 %로 가장 낮았다. 반응압력을 5 bar로 증가시켰을 때, 생성물의 수율과 호박산의 순도는 98.10 %, 99.54 %로 나타났다. 반응압력을 증가시키면 생성물의 수율과 호박산의 순도는 증가한다는 것을 알 수 있으며, 최소 5 bar 이상의 압력이 가해져야 순도 높은 호박산을 얻을 수 있었다. 일반적인 수소화 반응에서는 수소 압력이 증가함에 따라 기-액 계면에서 수소 용해도가 증가하여 수소의 물질전달속도가 증가하게 되고, 그에 따라 금속에 흡착되어 반응에 참여하는 수소원자가 많아지므로 반응속도가 빨라지게 된다. 그러나 본 실험에서는 반응압력이 10 bar, 15 bar로 증가하여도 생성물의 수율과 호박산의 순도는 5 bar에서의 결과와 큰 차이를 나타내지 않아 반응압력이 5 bar이상에서는 동일한 반응성을 확인하였다. 이는 본 호박산 합성 반응에서는 반응압력 5 bar를 기점으로 수소기체가 충분한 용해도를 가져 더 이상의 반응압력 증가가 반응속도에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Table 10. Effect of reaction pressure on commercial Pd/C catalyst

Reaction pressure (bar)	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
3	56.30 %	84.16 %	309 ppm	15.3 %	N.D ⁵
5	98.10 %	99.54 %	1.09 ppm	11.6 ppm	N.D
10	89.62 %	99.66 %	0.73 ppm	4.59 ppm	N.D
15	90.88 %	99.82 %	N.D	6.62 ppm	N.D

¹Reaction conditions: 150 min, 700 rpm, 90 °C, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

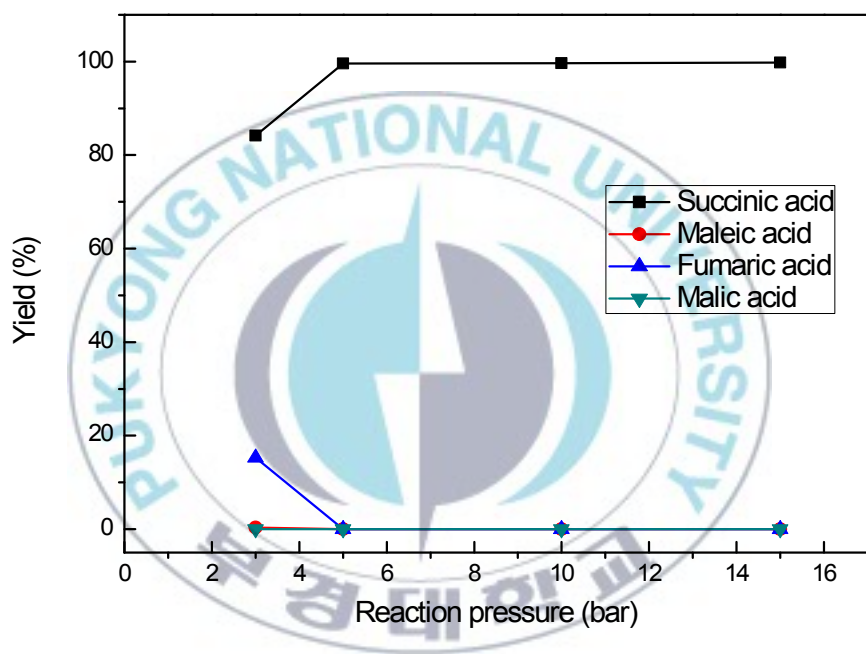


Fig. 23. Effect of reaction pressure on commercial Pd/C catalyst

4. 2. 6. 임펠러에 따른 영향

수소화 반응은 높은 물질전달저항을 가지기 때문에, 기체-액체-고체의 3상 반응에서는 물질전달 저항을 낮추기 위하여 고체상의 촉매, 액상의 반응물 및 유입되는 수소기체와의 상호작용을 고려해 주어야 한다. 따라서 본 반응에서는 일정한 교반속도에서에서 최적의 교반효과를 내어 기-액 전달, 전단효과, 빠른 내부수소의 재순환속도 및 액체의 순환을 극대화시킬 수 있는 임펠러의 형태에 대하여 확인하였다(Table 11). 또한 임펠러 형태변화가 실제 호박산을 합성하는 반응에서 미치는 영향을 비교하여 Table 12에 나타내었다. 교반속도는 400 rpm으로 하여 동일한 조건에서 호박산 합성을 진행하였다. flat turbine type 임펠러로 호박산 합성 시, 생성물의 수율은 87.21 %, 호박산의 순도는 80.40 %로 가장 높음을 확인하였고, pitched turbine type은 생성물의 수율이 56.30 %, 호박산의 순도는 71.90 %로 flat turbine type보다 낮은 효율을 보였으며 dispersed type의 임펠러는 수율 45.50 % 호박산의 순도는 50.90 %의 결과로 가장 낮은 효율을 나타내었다. 본 실험결과 임펠러의 효율이 flat turbine, pitched turbine, dispersed turbine type 순으로 높음을 확인하였다. 이러한 결과는 기체-고체 사이의 물질전달 저항을 감소시켜 반응효율을 증가시키는데 임펠러 blade의 폭과 각도가 중요한 인자로 작용한다는 것을 보여준다.

Table 11. Characteristic of impeller type

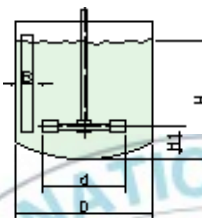
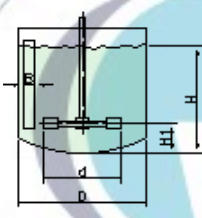
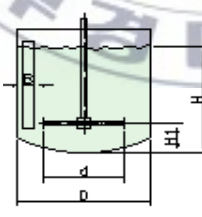
Impeller type	Installation conditions	Form of flow & facility conditions
 Flat turbine type	 - $d/D=0.2\sim0.5$ - $H1/D=0.1\sim0.4$ - $H/D=0.8\sim1.2$ - $B/D=0.08\sim0.12$	- RADIAL - 2~4 baffle - $\leq 10,000$ cp - 3~7 m/sec
 Pitched turbine type	 - $d/D=0.25\sim0.5$ - $H1/D=0.1\sim0.3$ - $H/D=0.8\sim1.2$ - $B/D=0.08\sim0.12$	- AXIAL-RADIAL - 2~4 baffle - $\leq 10,000$ cp - 2~10 m/sec
 Dispersed turbine type	 - $d/D=0.1\sim0.3$ - $H1/D=0.3$ - $H/D=0.8\sim1.2$ - $B/D=0.08\sim0.12$	- AXIAL-RADIAL - 2~4 baffle - $\leq 10,000,000$ cp - 8~10 m/sec

Table 12. Effect of impeller type on commercial Pd/C catalyst

Impeller type	Yield	Contents			
		SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
Pitched turbine	56.30 %	71.90 %	6.98 %	20.67 %	N.D ⁵
Flat turbine	87.21 %	80.40 %	2.12 %	20.70 %	N.D
Dispersed turbine	45.50 %	50.90 %	12.20 %	36.70 %	N.D

*Reaction conditions: 150 min, 400 rpm, 90 °C, 1wt% catalyst, 10 bar

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect

4. 3. 공정 변수에 따른 반응속도

각 반응 조건에 따라 수소 소모량을 기준으로 하여 반응압력과 교반 속도에 대하여 반응 속도론적으로 평균 반응속도를 확인하였다. 시간에 따른 수소소모량을 확인하기 위하여 7L 반응기를 사용하여 호박산을 합성하였다. 본 연구에서 반응속도는 단위시간 당 생성되는 생성물(호박산)의 몰 농도로 규정하였다.

$$V = \frac{\Delta[C_4H_6O_4]}{\Delta t} \quad (2)$$

V = 반응속도 ($mol/min \cdot L$)

$\Delta[C_4H_6O_4]$ = 생성되는 호박산의 몰농도

Δt = 호박산 생성에 소요된 시간

동일 조건에서 압력에 따른 호박산 합성 반응속도의 결과를 Table 13 와 Fig. 24에 나타내었다. 10 bar에서 반응 시 반응 완료까지 총 50분이 소요되었으며 평균반응속도는 $25.64 \times 10^{-2} \text{ mol/min} \cdot L$ 이며, 초기 20분 동안 전체 반응의 70 %가 진행되어 이때의 반응 속도는 $47.02 \times 10^{-2} \text{ mol/min} \cdot L$ 로 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 100분이 소요되었으며 평균 반응속도는 $11.97 \times 10^{-2} \text{ mol/min} \cdot L$ 이며, 초기 20분 동안 전체 반응의 40 %가 진행되어 이때의 반응 속도는 $23.51 \times 10^{-2} \text{ mol/min} \cdot L$ 로 전체 반응 속도의 약 2배로 빠르게 진행되었다. 10 bar에서 반응 초기에 빠른 합성속

도를 보이며, 5 bar 반응에서는 전 구간에서 완만한 반응속도를 보인다. 이는 본 실험결과에서도 확인할 수 있듯이 압력이 높을 때 반응속도가 빨라지고 반응이 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 접촉 효율이 증가되며 이로 인한 결과로 보인다. 따라서 압력의 증가는 반응속도를 증가시키며, 반응속도 증가는 반응시간 단축을 가져오고 이로 인하여 생산성을 향상시킬 수 있다.

Table 14와 Fig. 25은 동일 조건에서 교반속도에 따른 호박산 합성 반응속도에 대한 결과를 나타낸다. 300 rpm에서 반응완료까지 총 140분이 소요되었으며 평균 반응 속도는 $9.31 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\cdot\text{L}$ 이며, 초기 20분 동안 전체 반응의 20 %가 진행되었고 이때의 반응 속도는 $14.96 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\cdot\text{L}$ 로 전체 평균 반응 속도의 약 1.5배로 나타났다. 700 rpm에서 반응 시 반응 완료까지 총 50분이 소요되었으며 반응속도는 $25.64 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\cdot\text{L}$ 임을 확인하였다. 초기 20분 동안 전체 반응의 70 %가 진행되었으며, 이때의 반응 속도는 $47.02 \times 10^{-2} \text{ mol/min}\cdot\text{L}$ 로 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 증가 할 경우 반응속도는 2.14배 증가함을 확인하였고, 동일한 압력에서 교반속도가 2배 증가 할 경우 반응속

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



Table 13. Comparison of reaction rate at different reaction pressure

		Reaction pressure	
		5 bar	10 bar
Reactants	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 X 10 ⁻² mol/min·L	25.64 X 10 ⁻² mol/min·L

*Reaction conditions: 150 min, 700 rpm, 90 °C, 1 wt% catalyst, pitched turbine type

¹MAN : Maleic anhydride

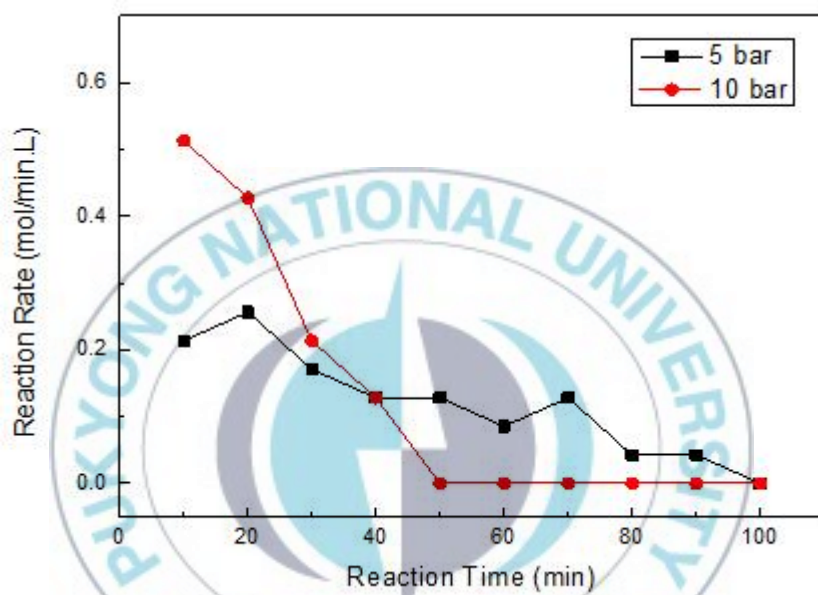


Fig. 24. Change of reaction rate at different reaction pressure.

Table 14. Comparison of reaction rate at different agitation speed

		Agitation speed	
		300 rpm	700 rpm
Reactants	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 X 10 ⁻² mol/min·L	25.64 X 10 ⁻² mol/min·L

^{*}Reaction conditions: 10 bar, 150 min, 90 °C, 1 wt% catalyst, pitched turbine type

¹MAN : Maleic anhydride

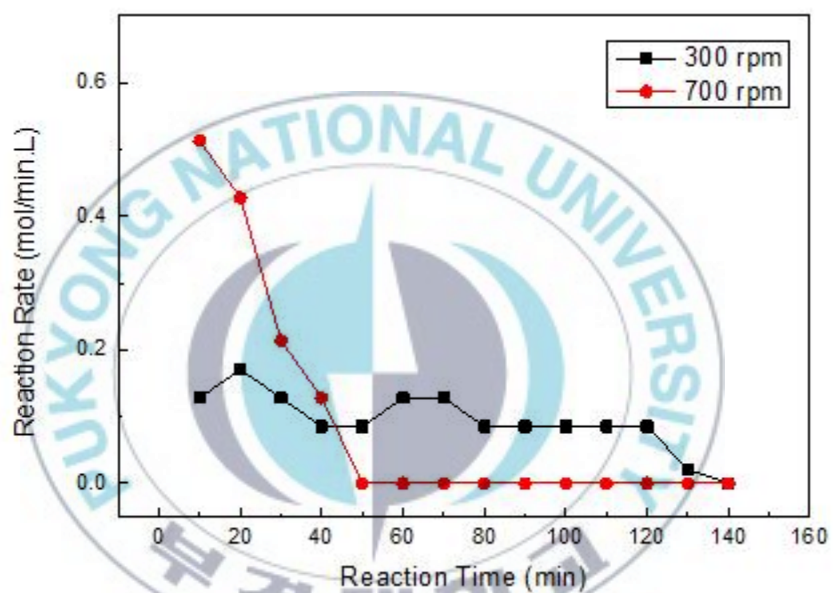


Fig. 25. Change of reaction rate at different agitation speed

4. 4 . 호박산 합성에서 상용촉매와 개발촉매의 활성 평가

앞서 각 공정변수에 따라 실험한 결과, 호박산 합성을 위한 수소화 반응에서 최적화된 반응조건으로 반응온도 90 °C, 반응시간 150분, 반응압력 10 bar, 교반속도 700 rpm, 촉매량 0.1 wt%(말레인산 대비) 임을 확인하였다. 이에 제조되어진 Pd/C 촉매와 상용촉매의 활성을 비교하기 위해, 위의 최적 조건을 이용하여 시간에 따른 무수말레인산의 호박산 합성 반응을 진행하였다. 제조촉매와 상용촉매의 시간에 따른 전환율을 Table 15와 Fig. 26에 나타내었다. 제조된 촉매와 상용촉매의 전환율 차이는 최소 1.12배(반응시간 90분)에서 최대 2.49배(반응시간 60분)의 차이가 나타났으며, 반응이 진행되는 동안의 전 구간에서 제조된 Pd/C 촉매의 반응성이 더 높은 것을 확인하였다. 일반적으로 귀금속 담지촉매 제조시 금속의 담지량 및 분산도는 촉매의 전환율 및 선택도 등 촉매활성을 결정하는 중요한 요소이다. 본 연구에서 앞서 실시한 상용촉매와 제조촉매의 FE-TEM 및 CO-chemisorption 분석결과, 제조된 촉매가 상용촉매보다 분산도가 약 2배 높음을 확인하였다. 이처럼 제조된 촉매의 높은 분산도 때문에 촉매활성이 높아져 반응성이 증가한 것으로 판단된다. 또한 최적의 반응 조건에서 호박산 합성반응 시 가장 높은 전환율을 보이는 생성물에 대하여 불순물의 함량을 분석하였고, 이때 얻어진 생성물의 분포는 Table 16에 나타내었다. 제조된 촉매와 상용촉매를 이용하여 합성한 호박산의 순도는 각각 90.03 %, 97.27 %로 나타났으며, 제조된 촉매로 합성한 경우가 불순물의 함량이 더 작음을 알 수 있었다. 호박산 합성에 대하여 전환율 및 불순물 함량을 확인한 결과, 제조되어진 촉매가 이 반응에서는 활성이 더 우수함을 확인하였다.

Table 15. Conversion of commercial Pd/C and prepared Pd/C

Reaction time (min)	Catalyst	Conversion
60	Com. cat. ⁶	15.55 %
	Prepa. cat. ⁷	38.77 %
90	Prepa. cat.	61.31 %
	Prepa. cat.	68.25 %
120	Com. cat.	66.77 %
	Prepa. cat.	81.37 %
150	Com. cat.	83.06 %
	Prepa. cat.	90.93 %

¹Reaction conditions: 10 bar, 700 rpm, 90 °C, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect ⁶Com. cat. : commercial catalyst

⁷Prepa. cat. : prepared catalyst

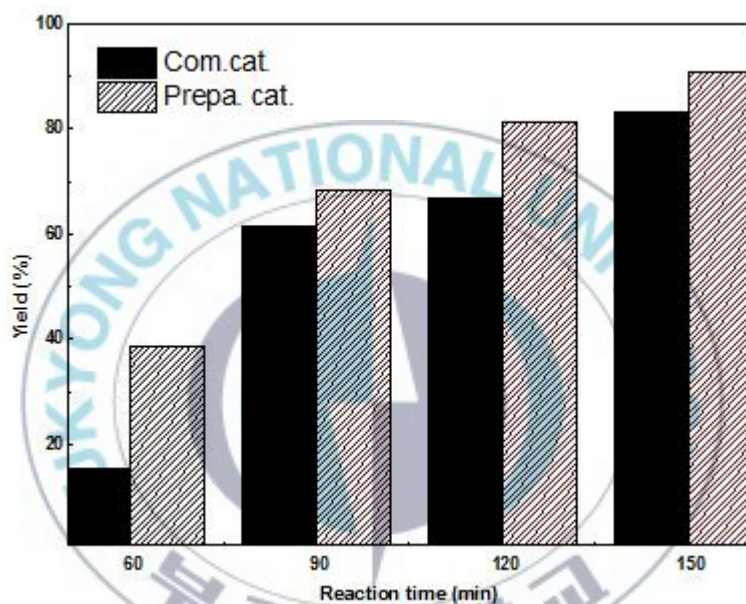


Fig. 26. Conversion of commercial Pd/C and prepared Pd/C

Table 16. Comparison of activity on Pd/C catalysts

Reaction time (min)	Catalyst	Yield	Contents			
			SA ¹	MA ²	FA ³	MLA ⁴
150	Com. cat.. ⁶	83.06 %	90.03 %	3.96 %	5.81 %	N.D ⁵
	Prepa. cat. ⁷	90.93 %	97.27 %	N.D	2.53 %	N.D

¹Reaction conditions: 10 bar, 700 rpm, 90 °C, 1wt% catalyst, pitched turbine type

¹SA : succinic acid ²MA : maleic acid ³FA : fumaric acid

⁴MLA : malic acid ⁵N.D : No Detect ⁶Com. cat. : commercial catalyst

⁷Prepa. cat. : prepared catalyst

5. 결 론

본 연구는 생분해성 수지 원료로 사용되는 호박산 생성을 위한 수소화 반응의 공정 최적화에 대하여 검토하였다. batch reactor에서 상용 Pd/C 촉매를 사용한 저온저압 반응조건에서 무수말레인산의 수소화 반응에 의한 호박산 합성에 대하여 공정변수가 생성물 분포에 미치는 영향에 대하여 연구하였고, 이온교환법으로 제조된 Pd/C 촉매를 이용하여 호박산을 합성하여 상용 촉매와 활성을 비교하였다.

1. 상용 Pd/C 촉매 하 무수말레의 수소화 반응 공정 최적화

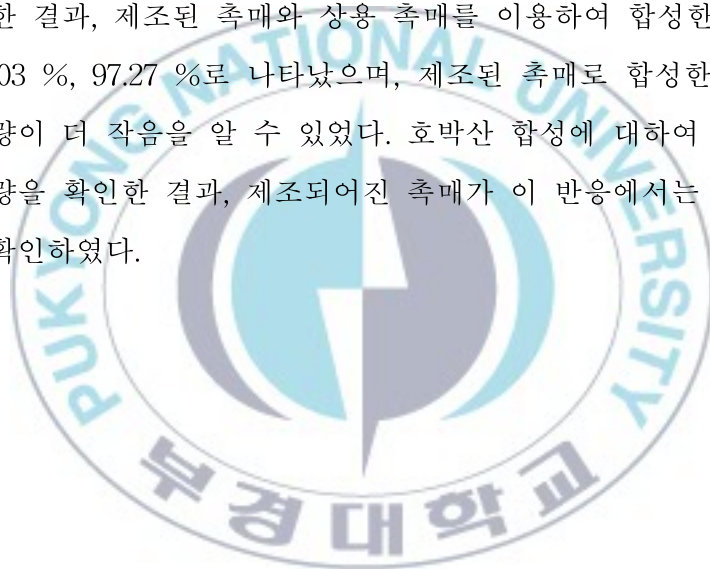
Pd/C 촉매를 이용하여 무수말레인산 수용액상에서 수소화 반응을 통해 호박산 합성을 진행하였으며, 그에 따른 최적 공정 조건을 도출하고자 하였다. 무수말레인산의 수소화 공정 최적화를 위하여 상업적으로 사용되고 있는 Pd/C 촉매를 이용하여 공정변수인 반응온도, 반응시간, 수소압력, 촉매량, 교반속도, 임펠러 type을 변화시켜 무수말레인산의 호박산으로의 전환율과 부생성물의 함량에 미치는 영향을 검토하였다. 무수말레인산은 저온저압 공정 하 수소화 반응에서 호박산이 주로 생성되었고, 푸마릭산, 말릭산이 부생성물로 생성되었다. 말레인산 전환율은 공정변수 영향에 관계없이 일정한 범위에서는 모두 전환되었지만, 전환되는 변수에 대해서는 다음과 같은 결과를 얻었다. 무수말레인산의 전환율은 반응압력, 교반속도가 증가할수록 증가하였으나 일정 압력과 일정 교반속도 이상에서는 순도변화가 거의 없었다. 반대로 반응시간, 반응온도 및 촉매량에는 큰 영향을 받지 않음을 확인하였다. 말레인산의 이성화반응에 의해 일어나는 푸마릭산의 함량이 감소함에 따라 호박산의 생성이 늘어남으로 보아, 푸마릭산은 호박산으로 가는 중간 생성체임을 알 수 있었다. 말릭산의 경우 초기 일정

한 유도기간을 가지고 있다가 생성되며 푸마릭산의 소멸 후에 나타난다는 것을 확인하였다. 실험결과, 무수말레인산의 수소화 반응으로부터 호박산 생성은 비교적 온화한 조건에서 이루어지나 순도 높은 호박산을 얻기 위해서는 교반속도 및 압력이 중요한 변수로 작용함을 확인하였다. 일반적인 수소화 반응은 기체(수소)-액체(반응물) 사이 물질전달 저항이 높은 특징을 가진다. 실험 결과 본 수소화 반응에서는 압력과 교반속도가 기체-액체 간 물질전달 속도를 증가시켜 기체-액체-고체의 접촉효율을 향상시켜주어 반응속도를 증가시킬 수 있는 가장 중요한 변수임을 알 수 있다. 동일한 교반속도에서 압력이 2배로 증가시 반응속도는 2.14배 증가함을 확인하였고, 동일한 압력에서 교반속도가 2배 증가시 반응속도는 2.36배 증가함을 확인하였다. 따라서 본 반응에서 반응속도의 영향은 반응압력에 대한 영향보다 교반속도에 대한 영향이 더 크다고 할 수 있다.

2. 호박산 합성에서 상용촉매와 제조 촉매의 활성평가

이온교환법으로 Pd/C 촉매를 제조하여 상용 촉매와의 활성 비교를 진행하였다. 전처리 전·후 탄소 담지체의 물리화학적 변화를 살펴본 결과, 마이크로포어의 비율이 감소하고 메조포어의 비율은 증가하여 결과적으로 담지체의 전체 비표면적이 감소하는 경향을 확인하였다. 전처리 전·후 탄소 담지체에 이온교환법을 이용하여 Pd를 담지하였고, Pd의 분산도를 FE-TEM 및 CO-chemisorption으로 확인하여 탄소 담지체의 전처리가 Pd 분산도에 미치는 영향에 대하여 확인하였다. 그 결과 전처리된 탄소담지체에 담지된 Pd의 분산도가 높았으며 이에 따라 탄소 담지체에 Pd 담지 시 전처리는 Pd의 담지 효율을 증가시키는 것으로 생각된다. 또한, 전처리된 탄소 담지체를 이용하여 제조되어진 Pd/C 촉매와 이온교환법으로 제조된 촉매와 상용 촉매의 Pd 분산도를 확인한 결과, 상용 촉매보다 제조된 촉

매의 분산도가 약 2배 정도 높은 것으로 나타났다. 이온교환법으로 제조된 Pd/C 촉매의 활성 평가를 위하여 호박산 합성의 수소화 반응을 진행하여 상용 촉매와의 활성을 비교하였다. 그 결과 제조된 Pd/C촉매와 상용촉매의 전환율 차이는 최소 1.12배(반응시간 90분)에서 최대 2.49배(반응시간 60분)의 차이가 나타났으며, 반응이 진행되는 동안의 전 구간에서 제조된 Pd/C 촉매의 반응성이 더 높은 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 제조된 촉매에서 Pd의 높은 분산도의 영향으로 반응성이 높아져 나타난 결과로 해석된다. 또한, 앞서 연구되어진 최적의 공정조건을 바탕으로 각 촉매를 비교한 결과, 제조된 촉매와 상용 촉매를 이용하여 합성한 호박산의 순도는 90.03 %, 97.27 %로 나타났으며, 제조된 촉매로 합성한 경우가 불순물의 함량이 더 작음을 알 수 있었다. 호박산 합성에 대하여 전환율 및 불순물 함량을 확인한 결과, 제조되어진 촉매가 이 반응에서는 활성이 더 우수함을 확인하였다.



6. REFERENCE

- [1] E. R. Edward, W.O Patent 9202298 (1992)
- [2] J. M. Weiss, C. R. Downs, Primary study on the formation malic acid, J. Chem. Soc, 44, 1118 (1922)
- [3] J. I. Kroschwitz, Maleic anhydride, Maleic acid and Fumaric acid, Kirk- other Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed, 26, 1242, Wiley, New York (1999)
- [4] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, H. Aktiengesellschaft, Maleic acid, Fumaric acid, Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. B. Elvers, S. Hawkins, Schulz, A16, 53 (1990)
- [5] J.G., Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan., Biotechnology of succinic acid production and market for derived industrial products. Appl Microbiol Biotechnol 51, 545 (1999)
- [6] Do-Young Hong, Yeung-Ho Park, Bum-Eui Hong, Mechanism of low pressure hydrogenation of maleic acid over Pd/C catalyst in aqueous solution, J. Korea Ind. Eng. Chem, 14, 541 (2003)
- [7] Hyohak Song, Song Yup Lee, Production of succinic acid by bacterial fermentation, Enzyme and Microbial Technology, 39, 352-361 (2006)
- [8] J. G. Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan., Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products, Appl Microbiol, 51, 545-552 (1999)
- [9] Rathin Datta, United States Patent 19: 5143833 (1992)
- [10] Y. Souichi, H. Hidefumi, M. Shochi, A. Yoji, Japan Patent,

09-204148 (1997)

- [11] Smisek M., Cerny S., "Active Carbon." Elsevier, New York, (1970)
- [12] Howard, J. B.; McKinnon, J. T.; Makarovsky, Y.; Lafleur, A. L. Johnson, M. E., Fullerenes C60 and C70 in Flames, Nature 1991, 352, 139 (1991)
- [13] 박수진, 월간 화공기술, 4월호, pp. 54-90 (2000)
- [14] 영목달, 박영규, 고무학회지, 12권, 4호, pp.136-391 (1994)
- [15] Jang, J.; Oh, J. H. Advanced Materials, A top-down approach to fullerene fabrication using a polymer nanoparticle precursor, 16, 1650 (2004)
- [16] Scott A. Stevenson; et al Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion, van Nostrand Reinhold, New York (1987).
- [17] Boehm H. P., Diehl E., Heck W., and Sappok R., Phosphonium Salt Formation of the Second Kind, Angew. Chem. 76, 737 (1964)
- [18] Vinke, P., Van der Eijk, M., Verbree, M., Voskamp, A., and Van Bakkum, H., Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia, Carbon, 32, 675 (1994)
- [19] Otake Y, Jenkins R.G., Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, Carbon, 31, 109, (1993)
- [20] Zhuang Q-L, Kyotany T, Tomita A., DRIFT and TK/TPD analyses of surface oxygen complexes formed during carbon

- gasification, *Energy and Fuels*, 8, 714 (1994)
- [21] Park SHP, McClain S, Tian ZR, Suib SL, Karwacki C., Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon, *Chem Mater* 9, 176 (1997)
- [22] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon* , 35, 1799 (1997)
- [23] Vinke, P., Van der Eijk, M., Verbree, M., Voskamp, A., and Van Bakkum, H., Modification of the surfaces of a gasactivated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia, *Carbon*, 32, 675 (1994)
- [24] C. Ishizaki, I. Marti, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon* 19, 409 (1981)
- [25] Paul E. Fanning, M. Albert Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon* 31, 721 (1993)
- [26] N. R Laine, F.J Vastoal, P. L. Walker Jr., *Proceedings of 5 th carbon conference*, Pergamon Press, New york, (1963)
- [27] P. Ehrburger, O.P. Majahan and P.L. Walker, Jr., Carbon as a support for catalysts: I. Effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum, *J. Catal*, 43, 61 (1976)
- [28] Vleeming J. H., Kuster B. F. M., Marin G. B., Oudet F., Courtine P., Graphite-Supported Platinum Catalysts: Effects of Gas and Aqueous Phase Treatments, *J. Catal*, 166, 148 (1997)

- [29] P. L. Antonucci, V. alderucci, N. Giordano, D. L. cocke, H. kim, On the role of surface functional groups in Pt carbon interaction, J. Appl. Electrochem, 24, 58 (1994)



감사의 글

지난 석사 2년을 돌이켜보면 대학원 진학에서부터 수학과정, 졸업까지 분에 넘치는 과분한 은덕을 흠뻑 받았습니다. 석사 2년의 모든 과정을 마치고 논문의 마지막을 글로 남기려하니 베풀지 못하고 받기만 한 삶을 반성하게 됩니다. 저를 도와주신 분이 많았음에도 불구하고 일일이 찾아뵙고 감사드리지 못한 점 용서를 구합니다.

먼저 석사 및 과정 동안 연구에 매진할 수 있도록 아낌없는 격려와 지도를 해주신 이만식 박사님께 진심으로 감사드립니다. 항상 저희의 입장을 먼저 생각해 주시는 따뜻한 배려와 연구에 대한 끊임없는 열정아래서 많은 것을 배울 수 있었습니다. 이러한 박사님의 하해와 같은 지원과 지도가 있었기에 지금보다 더 원대한 꿈을 가지고 박사진학을 확신할 수 있었습니다. 그리고 부족한 저를 믿고 가르쳐주신 지도교수 홍성수 교수님의 은혜에도 고개 숙여 감사드립니다. 2년의 석사생활동안 교수님으로부터 참된 연구자의 마음가짐에 대한 성실한 태도를 마음 깊이 새길 수 있었습니다. 또한 저의 논문 심사를 맡아주시고, 소중한 충고와 조언을 해주셨던 주창식 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 이 외에도 저의 한국생산기술연구원에서의 석사생활 동안 많은 도움을 주신 김억수 센터장님, 박진영 박사님, 김홍대 박사님, 김현우 박사님, 전만성 박사님 외 많은 분들에게 감사드립니다.

논문이 나오기 까지 많은 격려와 도움을 주신 한국생산기술연구원의 친환경에너지재료팀의 김명환 박사님, 안준기 연구원님, 류영복 연구원님, 백재호 연구원님, 김경호 연구원님, 배민아 연구원, 상호 오빠, 정은이, 지혜에게 깊은 감사를 드리며, 생기원에서 함께 석사 과정을 겪으며 정말 많

은 힘과 도움이 되어주었던 미성이와 보래언니에게 감사의 말과 사랑을 전하고 싶습니다. 특히 공학적인 지식과 더불어 연구원로서 가져야 할 바람직한 마음가짐과 자세를 깨우치게 해주신 김명환 박사님, 류영복 연구원님, 백재호 연구원님께 다시 한 번 감사드립니다. 아직 많이 부족하지만, 앞으로의 박사 과정은 많은 도움주신 연구원님들께 더 많은 힘과 도움이 될 수 있는 역량을 가진 사람이 되도록 노력하겠습니다.

대학 학부 졸업 후, 낯선 부경대에서 잘 적응할 수 있도록 도와주었던 부경대학교 촉매공학실험실의 영인이 오빠, 영재 오빠에게도 감사의 말 전하며, 4학기 때 늦게 알게 되었지만, 많은 도움을 주었던 석현이 오빠, 상구 오빠에게도 큰 힘이 되어주어 고맙다는 말 전합니다.

또한 오랜 기간 동안 옆에서 많은 힘이 되어주었던 소희, 힘들고 어렵고 나태해질 때 마다 나에게 끊임없이 용기와 동기를 부여해주었던 혜림이에게 고맙고 사랑한다는 말 전하며 이 믿음과 우정이 변하지 않기를 바랍니다. 또한 힘들고 괴로울 때 마다 큰 즐거움을 주었던 울산대학교 화학공학부 07학번 우리 동기들! 재욱이, 홍철이, 승훈이, 옥정이, 윤정이, 치영이에게도 고맙다는 말 전합니다.

마지막으로 언제나 올바른 삶의 교과서이자 길잡이가 되어 주시고, 못한 둘째 딸을 항상 응원해 주신 엄마, 항상 옆에서 도움을 주지 못해 안타까워했던 우리 효선이 언니, 그리고 이 논문을 받아보시고 누구보다도 작은 딸을 대견해 하셨을 하늘에 계신 우리 아빠께 이 논문을 바칩니다. 이제 이러한 가족들의 은혜에 조금이나마 보답할 수 있도록 노력하겠습니다.

한정된 지면을 통하여 일일이 언급하지 못했지만 저를 아끼고 사랑해주신 모든 분들께 다시 한 번 감사의 인사드립니다.

2013년 12월 김지선