

## Pd/C 촉매상에서 숙신산의 수소화 반응

김갑식, 정도연, 형태만, 이미진, 이원목, 최정욱\*, 이철우  
한밭대학교 응용화학공학부/RRC, LG화학 기술연구원\*

## Hydrogenation of succinic acid over Pd/C catalyst

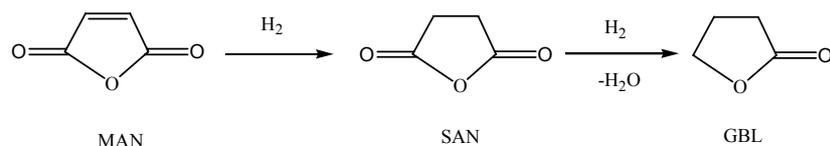
K. S. Kim, D. Y. Chung, T. M. Hyung, M. J. Lee, W. M. Lee, J. W. Choi\*,  
and C. W. Lee

Department of Chemical Engineering/RRC, Hanbat National University  
Chemical Process & Catalysis Research Institute, LG Chem.\*

## 서론

r-Butyrolactone (GBL)은 공업적으로 유용한 여러 가지 물질의 제조에 매우 중요한 중간체이다. GBL의 수소화 반응에 의하여 1,4-buthanediol (1,4-BD)이나 tetrahydrofuran (THF) 등이 제조되며 GBL을 methylamine이나 ammonia와 반응시키면 N-methylpyrrolidone (NMP)과 2-pyrrolidone (2P)이 생성된다. 1,4-BD와 THF는 엔지니어링 폴리에스터, elastomer, elastic fiber, 합성 고무, 의약 중간체, 접착제, 용제 등으로 사용되며 NMP는 물과의 혼합성이 우수하고 극성이 크며 유기물 및 무기물에 대한 용해력이 모두 우수하여 반도체 부품 세정액으로 널리 사용된다. 또한 염소계 용제에 비해 독성이 낮고 생분해성이 우수하여 환경 친화적이므로 경제적인 면만 해결되면 화학 공정에 널리 사용될 것으로 예측되고 있다.

GBL은 maleic anhydride (MAN)의 직접 수소화 반응에 의해서 생산될 수 있으며 일본의 미쓰비시화학 및 미쓰비시유화가 각각 액상 및 기상 공정을 상업화하였다. 부탄으로부터 생산되는 MAN은 대규모로 생산되며 가격이 저렴하므로 상업적으로 이용이 가능하다. MAN의 수소화는 GBL을 생성하는 직접적인 방법이며 succinic anhydride (SAN)를 거쳐 반응이 진행된다.



SAN으로부터 GBL이 생성될 때 H<sub>2</sub>O가 생성된다. 이 H<sub>2</sub>O는 SAN과 반응하여 succinic acid (SA)를 생성하고 SA와 SAN 및 H<sub>2</sub>O 사이에는 평형이 존재한다. 따라서 H<sub>2</sub>O는 공정의 효율과 촉매의 활성에 큰 영향을 미칠 것으로 예측된다. 본 연구에서는 Pd/C 촉매상에서 MAN의 수소화에 의한 GBL의 합성 공정에 있어서 생성되는 SA가 촉매의 활성에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

## 실험

실험에 사용된 시료는 Succinic acid, Internal standard (tetradecane), 1,4-dioxane 등이며 모두 Aldrich에서 구입하였다. 질소와 수소는 순도 99.99% 이상의 것을 사용하였다. 촉매로는 활성탄에 Pd이 5% 담지된 Pd/C를 wet 형태로 Aldrich로부터 구입하였다. 촉매는 수분의 함량이 50%이므로 메탄올로 세척한 후 다시 반응 용매인 1,4-dioxane으로 세척하여 사용하였다. 반응기는 Ti로 만들어진 300 ml Parr 반응기를 사용하였고 반응기의

온도는 반응기 외부에 장착된 히터와 반응기 내부에 부착된 cooling coil에 의하여 PID 온도조절기로 조절하였다. 반응기의 교반은 마그네틱 드라이버를 사용하여 행하였으며 700 rpm에서 반응을 수행하였다. 반응기에는 폭발을 방지하기 위하여 150 기압에서 작동하는 안전 밸브와 반응 중의 시료를 채취하기 위한 sampling valve를 장착하였다. 전형적인 실험은 다음과 같다. 촉매 2g을 전자저울로 질량을 측정하고 다음 촉매에 함유되어 있는 물을 제거한다. 촉매를 methanol로 2-3회 washing한 후 메탄올을 제거한다. 이 때 촉매와 methanol이 완전히 분리될 때까지 기다린 다음 상층의 용액을 제거해야 한다. Methanol로 washing 작업이 끝나면 남아있는 methanol 성분 제거를 위해 1,4-dioxane을 이용해 다시 washing 작업을 수행한다. Washing된 촉매를 반응기에 넣는다. SA 5.9g, Tetradecane (IS) 2g, 1,4-dioxane 60cc를 정확히 측정하여 반응기에 넣는다. 반응기 내부에 있는 공기를 질소로 7-8회 purge시킨다. 수소를 가지고 반응기내에 남아있는 질소를 1-2회 purge시킨 후, 압력을 5bar로 올린다. 반응온도를 200 °C로 setting한다. setting 온도가 되면 수소 압력을 60bar까지 올린다. 이 때를 반응 시작 시간으로 하고, 30분마다 sampling을 한다. 총 반응시간은 5hr로 한다. 반응물의 분석은 capillary column이 장착된 GC로 FID를 사용하여 행하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 반응온도의 영향

촉매 2g, SA 50 mmol, 1,4-dioxane 60ml, 수소 압력 60 bar의 조건에서 반응 온도를 160 - 220 °C로 변화시켰다. 온도 변화에 따른 각 성분들의 농도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 SA의 전환율은 증가하였고 특히 180 °C와 200 °C 사이에서 전환율이 급격히 증가하였다. 반응을 5시간 동안 진행한 경우 220 °C에서 SA가 모두 반응하였다. 전 온도 범위에서 SAN의 농도는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었고 농도가 감소하기 시작하는 시간은 반응 온도가 높을수록 짧아졌는데 이는 온도가 높을수록 SAN이 GBL로 전환되는 속도가 빠르기 때문이다. GBL의 수율은 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

### 2. 반응압력의 영향

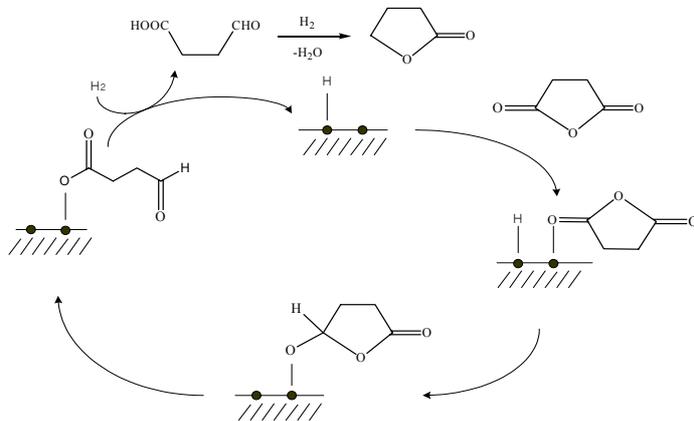
수소의 압력을 40 - 80 bar까지 변화시키면서 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SA의 전환율은 반응 초기에는 60 bar에서 가장 높았으나 반응이 진행됨에 따라 압력의 영향은 크지 않았다. SAN의 농도는 초기에는 증가하다가 감소하였고 최고치를 나타내는 시간은 압력이 높아짐에 따라 단축되었다. GBL의 수율은 반응 초기에는 압력에 따라 증가하다가 반응 5시간 후에는 60 bar에서 가장 높았다. 이것은 40 bar에서는 반응이 느리게 진행되어 SAN이 많이 존재하고 80 bar에서는 GBL의 과수소화가 진행되어 1,4-BD가 많이 생성되었기 때문인데 이것은 MAN을 반응물로 사용하였을 경우와 같은 결과이다.

### 3. 촉매량의 영향

Wet 상태의 촉매량을 1g부터 4g 까지 변화시켜 실험을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매량이 증가할수록 미반응 SA는 감소하였다. 촉매를 1g 사용한 경우는 5시간 경과 후에도 미반응 SA가 상당량 남아 있는 반면 촉매를 2g 이상 사용한 경우에는 2시간 반응 후에는 거의 모든 SA가 반응하였다. 또한 SA도 상당량 생성됨을 확인하였다. SAN의 농도는 촉매량이 증가함에 따라 증가하였다. GBL의 수율은 촉매를 2g 사용한 경우가 촉매를 4g 사용한 경우 보다 더 높았다. 이것은 촉매량이 많아짐에 따라 GBL의 과수소화에 따라 1,4-BD가 많이 생성된 것과 생성된 GBL이 촉매 표면에 흡착된 상태로 존재하기 때문으로 사료된다. 촉매를 과량으로 사용한 경우에는 고비점의 불순물이 많이 생성되었고 GBL의 과수소화 반응에 의한 1,4-BD와 THF도 많이 생성됨을 확인하였다.

#### 4. 반응 기구 고찰

MAN의 수소화 반응은 두 단계로 반응이 진행된다. 첫 번째는 MAN의 이중결합에 수소가 부가되어 succinic anhydride (SAN)가 생성되는 반응이며 두 번째는 SAN에 수소가 부가되어 물이 빠져나가고 GBL이 생성되는 반응이다.



Scheme 1. Possible mechanism for GBL formation from SAN

첫 번째, 반응은 발열반응으로써 반응열이 32kcal/mol 정도이며 비교적 쉽게 일어난다. 두 번째 반응은 SAN이 수소화 되어 GBL이 생성되는 반응으로 반응은 첫 번째 단계에 비하여 느리게 진행되며 반응중 물이 생성된다. Hara 등이 균일계 촉매를 사용한 SAN의 수소화 반응연구에서 제시한 반응기구를 불균일계 촉매에 적용하면 Scheme 2와 같다.

#### 결론

SA의 수소화 반응에 의한 GBL의 합성 반응은 반응 속도가 다소 느리다는 점을 제외하고는 기본적으로 MAN의 수소화 반응과 동일한 경향을 나타내었다. SA는 열에 의해서 쉽게 SAN으로 전환되므로 반응 중 생성되더라도 GBL의 합성에 이용될 수 있다. 그러나 반응계에 수분이 과량 존재하면 반응 속도가 저하됨은 물론 여러 가지 부산물이 생성될 수 있으므로 수분의 영향에 대한 더 자세한 연구가 요망된다.

#### 참고문헌

1. Mitsubishi Kasei Coperation, CHEMTECH, 759 (1988).
2. Y. Hara, H. Kusaka, H. Inagaki, K. Takahashi, K. Wade, J. Catal., **194**, 188 (2000)
3. M. Messori and A. Vaccari, J. Catal., **150**, 177 (1994)
4. U. Herrmann and G. Emig, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 2885 (1997).
5. U. Herrmann and G. Emig, Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 759 (1998).

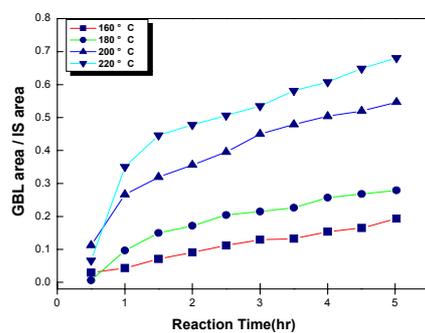


Fig. 1. Effect of temp. on GBL yield in the hydrogenation of SA.

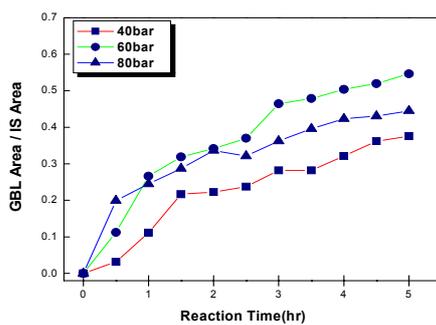


Fig. 2. Effect of pressure on GBL yield in the hydrogenation of SA.

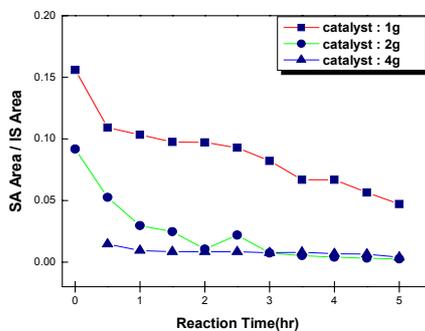


Fig. 3. Effect of catalyst amount on SA conversion in the hydrogenation of SA.