Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 14, No. 11 pp. 6023-6028, 2013

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.11.6023

마이크로파를 이용한 호박산 건조 특성

김지선[1,2], 류영복[1], 김명환[1], 홍성수[2], 이만식[1*]
[1]한국생산기술연구원, [2]부경대학교 화학공학과

Drying Characteristics of Succinic acid using the Microwave

Ji Sun Kim[1,2], Young Bok Ryu[1], Myung Hwan Kim[1], Seong-Soo Hong[2] and Man Sig Lee[1*]
[1]Korea Institute of Industrial Technology [KITECH]
[2]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

요 약 최근 생분해성 고분자 수지의 수요가 증가함에 따라 그의 원료인 호박산의 수요도 증가하고 있다. 일반적으로 호박산은 화학적 공정인 수소화 반응으로 합성된다. 합성된 호박산은 일정량의 수분을 함유되고 있으며 이를 제거하기 위한 건조공정으로는 열풍건조가 일반적으로 사용된다. 그러나 최근 건조시간 단축과 제품의 균일한 건조가 가능하다는 장점을 가진 마이크로파 건조공정이 각광받고 있다. 따라서 본 연구에서는 건조공정에서 열풍건조와 마이크로파 건조 효율을 비교하였으며 마이크로파 건조 시 최적 조건을 찾아내어 가장 효율적인 호박산 건조 방법 및 운전조건을 확립하였다. 또한 호박산 건조공정에서 마이크로파건조의 상업적 적용가능성을 검토하였다. 실험결과 호박산 샘플의 두께가 1 cm일 때 마이크로파를 이용한 건조가 열풍건조보다 70%의 높은 효율을 확인하였다. 또한 마이크로파건조와 열풍건조 시 호박산의 완전건조까지 소비되는 전력량 검토를 통하여 경제적 효율성을 비교하였다.

Abstract Recently, biodegradable polymers are gaining more and more attention due to international environmental issues. Succinic acid is synthesised by chemical process of hydrogenation. Succinic acid synthesized has certain amount water content. To remove the water contained in succinic acid is used generally by hot air drying process. But recently, microwave drying process having the advantage of shortening the drying time and uniform drying of product are gaining more attention. In this study, hot air drying and microwave drying efficiency were compared at drying process. In addition, we confirmed commercial applicability in microwave drying process of succinic acid. Microwave drying process has higher efficiency than 70% compared with hot air drying process at thickness of 1cm. Economic efficiency were compared through examination of power consumption for complete drying of succinic acid at microwave and hot air dyring

Key Words : Drying process, Hot air oven, Microwave, Succinic acid

1. 서론

최근 들어 생분해성 고분자인 polybutylene succi- nate의 원료로 호박산(succinic acid)의 수요가 급격하게 증가하고 있어, 호박산(succinic acid)에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이에 따라 호박산 생산 및 정제에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 호박산은 생분해성 수지 등 유용한 고분자 중간체로 현재 연간 27만 톤의 시장성을 갖는

본 연구는 "산업통상자원부", "한국산업기술진흥원", "동남지역사업평가원"의 "광역경제권 선도산업 육성사업"으로 수행된 연구결과입니다.
*Corresponding Author : Man Sig Lee(KITECH)
Tel: +82-52-980-6630 email: lms5440@kitech.re.kr
Received August 14, 2013 Revised (1st October 18, 2013, 2nd October 31, 2013) Accepted November 7, 2013

것으로 평가되고 있으며, 1980년대부터 본격적인 연구가 시작되어 현재는 화학적 합성방법인 말레인산(maleic acid)을 수소화반응공정으로 대량생산되고 있다. 공정에서 생성된 호박산은 일정한 수분을 함유하고 있고 이는 제품의 특성 및 품질에 영향을 미치므로 수분제거를 위한 건조공정이 필요하다.

건조 공정에는 일반적으로 열풍건조가 사용되고 있다. 열풍건조는 외부열원으로부터 전도, 대류, 복사에 의해 가열물체의 표면에서부터 가열되므로 표면과 내부의 온도구배가 발생하며, 이 온도구배가 0으로 가까워지기 위한 시간소요가 길어진다. 또한 공기까지 가열하여 효율을 높이기 위해서는 단열이 필요하다는 단점이 있다. 이러한 열풍 건조공정의 경우 타 공정에 비해 에너지 소비 비중이 매우 높으나 에너지 관리가 제대로 이루어지지 못하여 막대한 에너지 손실을 초래하고 있기 때문에 건조기의 고효율화 기술개발이 필요하다 [1-4]. 이에 에너지 및 건조시간에서 20~40% 이상 절감효과를 기대할 수 있으며 제품의 균일한 건조 속도의 장점을 가지는 마이크로파를 이용한 건조방법에 대한 관심이 높아지고 있다.

마이크로파 가열 및 건조의 경우 마이크로파가 내부에 침투하여 건조체부터 가열되기 시작하기 때문에 자체 부피발열에 의한 가열로 단열이 필요하지 않다. 또한 건조체 내부의 온도구배가 거의 없어 균일한 가열 및 건조가 가능하므로 열풍 건조에서 흔히 볼 수 있는 표면경화, 균열 등을 피하여 건조효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 마이크로파를 이용한 제품의 건조는 제품의 품질 향상뿐만 아니라 공정시간의 단축과 건조 공정의 단순화로 인해 획기적인 에너지 절감 및 제조단가를 감소시킬 수 있다 [5-7].

본 연구에서는 합성된 호박산 건조공정에서 열풍건조와 마이크로파 건조 효율을 비교하여 적절한 건조방법을 찾고자하였으며 이 건조 방법에서 최적 건조 조건을 확립을 위한 연구를 진행하였다. 마이크로파건조와 열풍건조 시 호박산의 완전건조 까지 소비되는 전력량 검토를 통하여 경제적 효율성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 호박산 합성

본 실험을 위하여 말레인산(99.9%, 용산화학(주))과 수소화 반응을 위한 Pd/C 촉매(Pd 5wt%, N.E CHEMCAT Corp.)를 각각 준비하였다. 호박산 합성반응에 사용되는 수소는 99.999%의 고순도 수소를 사용하였다. 호박산 합성은 자체제작 한 7L 고압반응기에서 진행하였다. 7L 고압 반응기에 무수말레인산 13.10 mol과 증류수 150.86 mol과 Pd/C 촉매를 말레인산 대비 1 wt%로 넣고 반응장치를 조립하였다. 반응기 조립 후 질소 가스로 반응기 내부에 잔존 산소를 완전히 제거하였고 이후 내부의 질소는 수소를 이용하여 동일한 방법으로 제거하였다. 그 후 반응기 내부를 수소 분위기로 만든 후 반응기의 온도를 90 ℃로 설정하고, 실험온도에 도달 시 수소 압력조절기를 이용하여 10 bar까지 승압하여 150분간 반응하였다. 반응 종료 후 수소가스를 배출하고, 반응물을 회수하였다. 반응물과 촉매는 열여과로 분리하였으며, 분리된 여과액을 재결정화하여 최종물질을 얻었다.

2.2 유전상수

마이크로파 건조의 또 다른 특징으로는 선택적 건조를 들 수 있다. 일부 물질은 마이크로파 에너지의 강한 흡수체이지만 일부물질은 전혀 그렇지 않다. 일반적으로, 유전상수와 유전손실계수가 큰 물질들은 마이크로에 의해 효과적으로 가열되는 물질이다. 유전체는 각 유전성 차이에 따라 분자배향에 의한 회전운동의 속도가 달라지기 때문에 마이크로파 가열 및 건조를 위해서는 건조물과 피건조물의 유전율이 중요한 요인으로 작용한다. 일반적으로 마이크로파를 이용한 건조 시 건조체와 피건조체의 유전상수는 최소 30배 이상의 차이가 필요하며 유전상수 차이가 클수록 선택적 건조가 용이하다. 따라서 합성된 호박산의 마이크로건조를 위하여 대표적인 용매의 유전상수와 호박산의 유전상수를 조사하였으며 Table 1 에 나타내었다.

[Table 1] Dielectric constant of various materials

Material		Dielectric constant
Solvent	Hexane	1.89
	Benzene	2.27
	Acetone	20.70
	Acetonitrile	37.50
	Water	78.54
Drying Material	Succinic acid	2.4

호박산의 유전상수는 2.4로 조사되었으며 이는 물에 비해 40배 낮은 수치로 나타났다. 따라서 호박산 내 선택적 수분제거가 가능할 것으로 판단되며 이 결과에 따라 마이크로건조기를 이용한 호박산 건조 실험에 대하여 진행하였다.

2.3 호박산의 건조

합성된 호박산의 건조효율 확인을 위하여 자체제작한

마이크로파 오븐과 열풍 건조를 이용하여 건조 하였다. 건조에 사용된 마이크로파 건조기는 출력량 1 kW, 출력전압 220 V, 50 × 50 × 60 cm 크기를 갖는 실험실 규모의 건조기를 사용하였다. 열풍건조의 경우 마이크로파 건조기와 동일 부피의 열풍 건조기(OF-22GW, Jeio tech co., ltd.)를 이용하였으며 건조 온도는 105 ℃에서 진행하였다. 샘플의 크기는 15 cm × 15 cm로 일정한 넓이에서 높이(1 cm ≒ 240 g)에 따른 건조효율을 비교하였다. 수분 함유량은 건조 전의 무게와 건조 후의 무게를 측정하여 증발된 수분의 양을 통하여 확인하였으며 각 샘플의 수분 증발율을 계산하여 열풍 건조와 마이크로파 건조의 효율을 분석하였다. 수분 증발율을 기준으로 하여 시간에 따라 수분 증발율이 동일하게 되는 시점을 종료시점으로 하였다.

$$\text{수분증발량}(g) = \text{건조전무게}(g) - \text{건조후무게}(g)$$

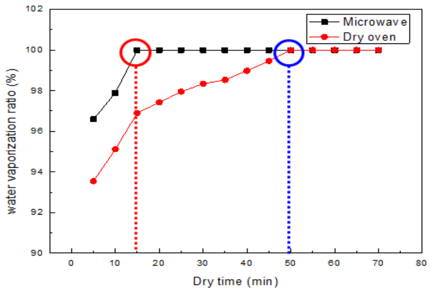
$$\text{수분증발율}(\%) = \frac{\text{수분증발량}(g)}{\text{건조전무게} - \text{종료시점의무게}(g)} X100$$

3. 결과 및 고찰

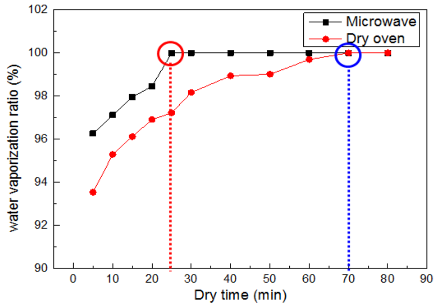
3.1 두께에 따른 건조율 측정

샘플의 두께를 기준으로 건조시간의 변화에 따라 건조된 시료의 무게를 측정하여 건조효율을 계산하였다. 열풍건조기 온도는 105 ℃로 하였으며, 마이크로파 건조기의 출력은 1 kW로 하여 건조물 두께에 따른 건조율을 비교하였다. Fig. 2 는 건조물의 두께가 1 cm 일 때 마이크로파와 열풍건조의 수분증발량에 대한 결과이다. 실험결과 초기 5분의 건조시간에서 마이크로파 건조기를 사용 시 수분증발양은 3.59 %로 나타났다. 열풍 건조기를 사용하여 5분 동안 건조 시 0.54 % 수분증발량을 나타내어 마이크로파를 이용한 건조가 열풍건조보다 약 6.65배의 빠른 건조 속도를 가짐을 확인하였다. 마이크로파 건조의 경우 건조 완료까지 약 15분이 소요되었고 열풍건조의 경우 약 50분이 소요되어 70% 이상의 건조시간 단축효과가 있음을 확인 하였다.

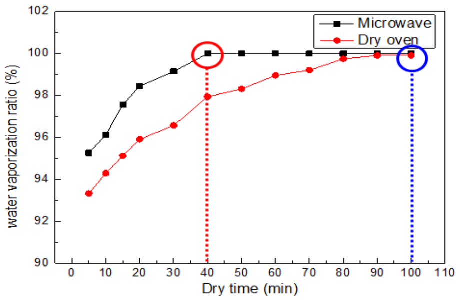
호박산 샘플의 두께가 3 cm의 경우 마이크로파와 열풍건조 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 초기 5분의 건조시간에서 마이크로파 건조기를 사용 시 수분증발률은 3.26 %로 나타났다. 열풍 건조기를 사용하여 5 분동안 건조 시 0.54 % 수분증발율을 나타내어 초기에는 마이크로파를 이용한 건조가 열풍건조보다 약 6배의 빠른 건조 속도를 가짐을 확인하였다. 호박산 샘플의 건조 종료 시점은 더 이상 무게감소가 없는 시점으로 하여 건조완료시 까지 소요되는 시간을 확인하였다. 마이크로파 건조의 경우 건조 완료까지 약 25분이 소요되었고 열풍건조의 경우 약 70분이 소요되었다. 이 결과는 1 cm두께로 건조하였을 때보다 더 많은 시간이 소요되었다는 것을 확인하였다. 이는 샘플의 두께가 증가함에 따라 함유하고 있는 수분의 양이 늘어나며 내부까지 에너지가 침투하는데 오랜 시간이 소요되어 되에 따라 수분을 완전 건조 시키는데 오래 걸리는 것으로 판단된다.



[Fig. 1] Drying effects of succnic acid dried by different method. (thickness : 1 cm)



[Fig. 2] Drying effects of succinic acid dried by different method. (thickness : 3 cm)

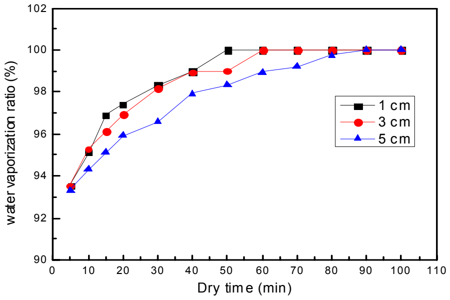


[Fig. 3] Drying effects of succinic acid dried by different method. (thickness : 5 cm)

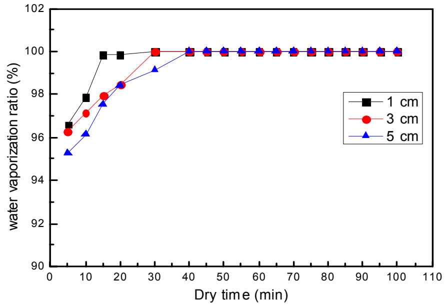
Fig. 4는 샘플의 두께가 5cm일 때 마이크로파와 열풍건조의 효율비교 결과를 보여준다. 실험결과 초기 5분의 건조시간에서 마이크로파 건조기를 사용 시 수분증발률은 3.59 %로 나타났다. 열풍 건조기를 사용하여 5분 동안 건조 시 0.34 % 수분증발율을 나타내어 초기에는 마이크로파를 이용한 건조가 열풍건조보다 약 10배의 빠른 건조 속도를 가짐을 확인하였다. 마이크로파 건조의 경우 건조 완료까지 약 40분이 소요되었고 열풍건조의 경우 약 100분이 소요되었다. 이는 1cm, 3cm 두께로 건조 시 건조 완료시간이 각각 15분, 25분에 비교하여 많은 시간이 소요된다. 이는 앞선 설명과 마찬가지로 샘플의 두꺼워짐에 따라 수분의 양이 증가함에 따른 결과로 판단된다.

3.2 열풍건조와 마이크로파 건조 비교

열풍 건조와 마이크로파 건조의 특성을 비교하여 Fig. 5 에 나타내었다. 열풍건조의 경우 완전 건조까지 최소 50분이 소요되었으며 건조물의 두께에 따라 건조시간이 증가하는 경향을 확인하였다. 마이크로파 건조의 경우도 두께에 따른 건조시간의 차이는 있지만 최소 15분 이상 시, 완전히 건조할 수 있을 것으로 보인다. 열풍 건조는 마이크로파 건조에 비하여 완전건조에 소요되는 시간이 많으며 수분증발율이 비교적 일정하게 증가하는 완만한 그래프를 나타내었다. 마이크로파 건조의 경우 완전건조에 소요되는 시간이 짧으며 수분증발이 초기에 급격히 일어나 급격한 그래프를 나타내었다.



[Fig. 4] Drying effects of succinic acid at different thickness. (hot air drying oven)



[Fig. 5] Drying effects of succinic acid at different thickness. (microwave oven)

건조 방법에 건조효율을 확인한 결과, 마이크로파 건조기를 사용한 건조방법이 열풍 건조기 보다 우수한 성능을 가지는 것을 확인하였다. 하지만, 마이크로파 건조의 경우 마이크로파가 물질의 내부까지 침투하여 내부부터 건조가 진행되기에 건조 방법에 따른 물질의 변화가 있는지 확인하여 보았다. 건조 방법에 따른 건조 후(건조 두께: 1 cm) 호박산의 물질 변화를 식품첨가물공전(No.313)의 방법으로 확인한 결과, 순도의 변화는 없었다. 열풍 건조기를 사용한 제품의 순도는 99.82 %를 확인하였으며, 마이크로파 건조기를 사용한 제품의 순도는 99.78 %로 건조 방법에 따른 순도의 변화는 없음을 확인하였다.

3.3 열풍건조와 마이크로파 전력사용량 비교

합성된 호박산 마이크로파와 열풍건조기를 이용한 건조 시 소비되는 전력량에 대하여 비교・조사하였다. 마이크로웨이브와 열풍건조기는 각각 1kW, 0.53 kW 소비전력을 가졌다. 호박산 완전건조에 사용된 소비전력량(P)는 소비전력과 건조시간의 곱으로 계산하여 주었으며 건조시간은 수분 증발율을 기준으로 하여 시간에 따라 수분증발율이 동일하게 되는 시점으로 하였다. 샘플의 각 두께별, 건조방법에 따른 소비전력량을 아래 Table 2에 나타내었다.

샘플두께가 1cm 일 때 마이크로파를 이용하여 건조 시 열풍건조기를 이용하여 건조하였을 시보다 전력사용량이 최대 43% 감소하여 여 가장 높은 에너지 효율을 나타내었다. 샘플의 두께가 두꺼워짐에 따라 에너지 효율이 감소하나 모든 샘플의 두께에서도 마이크로파를 이용한 건조가 열풍건조기를 이용하였을 때 보다 에너지 효율이 더 높은 것으로 나타났다.

[Table 2] The amount of power consumption by different drying method

Thickness	Drying method	The amount of power consumption (kWh)
1 cm	microwave	0.25
	hot air oven	0.44
3 cm	microwave	0.42
	hot air oven	0.62
5 cm	microwave	0.67
	hot air oven	0.88

4. 결론

본 실험에서는 합성된 호박산의 건조공정에 따른 효율을 비교하기 위해 동일 조건 하에서 열풍건조와 마이크로파 건조의 건조효율을 비교하였다. 또한 두께에 따른 건조 효율을 확인하여 생산 공정에서 최적의 건조 두께를 확인하였다. 건조 두께가 1cm로 마이크로파 건조기로 건조하였을 때 15분이 소요되었으며 이는 열풍건조기를 이용한 건조시간보다 70% 건조 효율 상승을 보였다. 또한 건조샘플의 두께가 증가함에 따라 완전건조를 위한 시간소요가 많아지는 것을 확인하였는데 이는 두께가 두꺼워짐에 따른 수분의 증가 및 마이크로파가 내부까지 침투시간이 길어짐에 따른 결과로 사료된다. 이러한 결과를 토대로 실제 생산 공정에서 호박산을 건조할 시 최적의 샘플 두께는 1cm로 판단된다. 합성된 호박산 마이크로파와 열풍건조기를 이용한 건조 시 소비되는 전력량에 대하여 조사하였고 마이크로파 건조를 이용할시 열풍건조 보다 최대 43 %의 전력사용량 감소가 확인되었다. 이는 건조시간 단축에 따른 결과로 보이며 마이크로파건조를 이용할 시 공정시간 단축 및 에너지절감이 가능할 것으로 생각된다.

References

[1] Liao, L. Q., Liu, L. J., Zhang, C., He, F., Zhou, R. X. and Wan, K., "Microwave-Assisted Ring-Opening Polymerization of ε-carprolactone," J. Polymer Sci., 40A, 1749-1755(2002).

[2] Newalker, B. L., Olanrewaju, J. and Komarneni, S., "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 MolecularSieve under Microwave-Hydrothermal Conditions," Chem. Mater., 13, 552-557(2001). DOI: http://dx.doi.org/10.1021/cm000748g

[3] Ding, Y., Masuda, N. and Miura, Y., "Preparation of Polar Oriented Sr2TiSi2O8 Films by Surface Crystallization of Glass andSecond Harmonic Generation," J. Non-Crystalline Solids, 203,88-95(1996). DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(96)00337-7

[4] Komarneni, S., Li, D., Newalkar, B., Katsuki, H. and Bhalla, A.S., "Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles,"Langmuir, 18, 5959-5962(2002). DOI: http://dx.doi.org/10.1021/la025741n

[5] Jacob, J., Chia, L. H. L. and Boey, F. Y. C., "Thermal and Non-Thermal Interaction of Microwave Radiation with Materials," J. Mater. Sci., 30, 5321-5327(1995). DOI: http://dx.doi.org/10.1007/BF00351541

[6] Berteaud A. J. and Badot J. C., "High Temperature Microwave Heating in Refractory Materials," J. Microwave Power, 11, 315-320(1976).

[7] David R. Baghurst, Jack Barrett and D. Michael P. Mingos, "The Hydrothermal Microwave Synthesis of Scorodite : Iron(Ⅲ) Arsenate (Ⅴ) Dihydrate, $FeAsO_4$ $2H_2O$"., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 323-324, 1995

[8] E. R. Edward, W.O, Hydrogenation method for preparing tetrahydrofuran, Patent 9202298, 1992

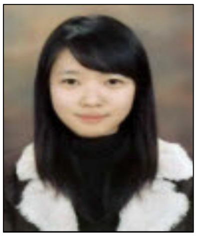
[9] J. M. Weiss, C. R. Downs, primary study on the formation malic acid J. Chem. Soc, 44, 1118, 1922 DOI: http://dx.doi.org/10.1021/ja01426a025

[10] J. I. Kroschwitz, Maleic anhydride, Maleic acid and Fumaric aicd, Kirk- other Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed, 26, pp 1242, Wiley, New York, 1999

[11] K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann, H. Aktiengescellschaft, Maleic acid, Fumaric acid, Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. B. Elvers, S. Hawkins, schulz, A16, pp. 53, 1990

[12] J. P. Boitiaux, J Consyns, 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, pp 193, 1987

김 지 선(Ji Sun Kim) **[정회원]**



- 2012년 2월 : 울산대학교 화학공학과 (공학사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 부경대학교대학원 화학공학 (석사과정)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원

<관심분야>
에너지재료, 촉매

류 영 복(Young Bok Ryu) [정회원]

- 2006년 2월 : 부경대학교대학원 화학공학 (공학석사)
- 2011년 2월 : 부산대학교대학원 재료공학 (박사수료)
- 2006년 3월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원

<관심분야>
촉매, 에너지재료

김 명 환(Myung Hwan Kim) [정회원]

- 2010년 8월 : 부경대학교 대학원 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 1월 ~ 1999년 12월 : 삼양화학산업(주) 기술연구소 주임연구원
- 2002년 11월 ~ 2011년 1월 : (유)피피지코리아 기술연구소 책임연구원
- 2011년 8월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 선임연구원

<관심분야>
화학, 화공, 표면처리

홍 성 수(Seong-Soo Hong) [정회원]

- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학과 (공학박사)
- 1990년 8월 ~ 1991년 2월 : 일본 북해도대학교 촉매연구소 (연구원)
- 2005년 1월 ~ 2005년 8월 : 호주 남호주 대학교 교환교수
- 1996년 4월 ~ 현재 : 부경대학교 화학공학과 교수

<관심분야>
촉매, 나노물질합성

이 만 식(Man Sig Lee) [종신회원]

- 2003년 2월 : 부경대학교대학원 화학공학 (공학박사)
- 2004년 8월 ~ 2005년 7월 : UBC Post Doc.
- 2005년 3월 ~ 현재 : 한국생산기술연구원 수석연구원, 울산대학교생명화학공학 겸임교수

<관심분야>
환경, 에너지, 재자원화 기술