

HPMC 제조공정의 PCH 발생 억제에 관한 연구 (I)

A Study on the Inhibition of Propylene Chlorohydrins in HPMC Manufacturing Process (I)

장 현 덕* · 유 재 성* · 김 봉 선*

Hyun-Duk Jang* · Jae-Seong Yoo* · Bong-Sun Kim*

Abstract

The purpose of this study is to improve for the inhibition of the generating the PCH(Propylene Chlorohydrins) in HPMC(Hydroxypropylmethyl Cellulose) manufacturing process. HPMC is made of cellulose which is natural high polymer. And HPMC is applicable to several industrial areas. Especially it can be used in food industrial as an effective additive. PCH is the by-product which is generated in chemical reaction in HPMC manufacturing process. So it is essential to eliminate PCH for the improvement of product quality. Therefore we have studied to minimize the amount of PCH. It is expected that the application of HPMC could be enlarged as the result of this study.

Keywords : HPMC manufacturing, PCH

1. 연구 목적과 배경

현대사회는 급속히 고령화 사회로 진입하고 있다. 고령화 사회에서 건강에 대한 국민적 관심이 고조되고 있으며, 믿고 먹을 수 있는 식품 및 의약품에 대한 소비자들의 요구가 증가되고 있다.

그러나, 식품 및 의약품에 대한 소비자들의 불신과 막연한 불안감이 확산되고 있는 것도 또한 현실이다. 이는 식품 및 의약품 제조업체의 영세성과 도덕적 해이가 맞물려서 자신들만의 이익에만 혈안이 되어 있기 때문일 것이다. 따라서 철저한 품질 관리를 통한 제품의 안전성 확보는 식품 및 의약품 제조업체들에게 가장 필요한 덕목이라는 것은 누구도 부인할 수 없다.

* 인하대학교 산업공학전공

제품의 안전성 확보를 위하여 품질 문제가 발생하기 전에 체계적인 공정관리를 통한 사전 예방은 기업과 소비자 상호간의 이익 증대를 실현할 수 있을 것이다. 이를 위해서는 통계적 방법에 따른 최적 공정조건 수립 및 지속적인 관리가 필요하다.

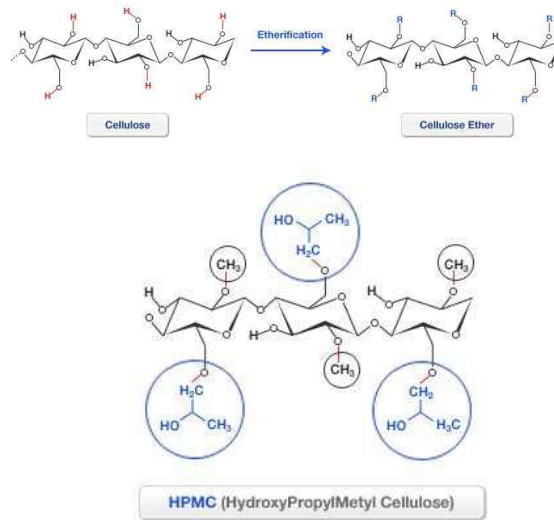
PCH는 KFDA(Korea Food & Drug Association)에서 규제하고 있는 물질로써(0.1 ppm 이하) 식품첨가제의 유화제, 증점제, 안정제 등의 여러 가지 용도로 사용되고 있는 HPMC 제조공정에서 관리가 필수적이다.

본 연구에서는 식품첨가제로써 다양하게 사용되고 있는 HPMC의 제조공정에서 발생되고 있는 부산물인 PCH를 최소화하는 방안을 제시하고자 한다.

2. HPMC 제조공정과 PCH 발생

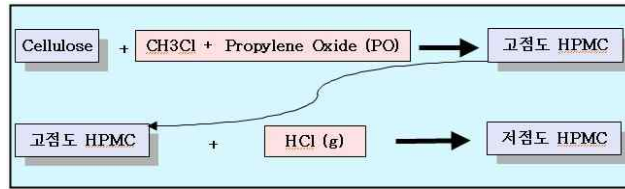
2.1 HPMC 제조공정

HPMC는 천연 고분자인 Cellulose를 목재로부터 획득하며, methyl group과 hydroxypropoxyl group의 치환반응을 통하여 고점도 HPMC를 획득한다. 이후에 점도 저하를 위하여 HCl gas를 반응촉매제로 활용하여 낮은 점도의 HPMC를 얻는 공정을 거치게 된다.



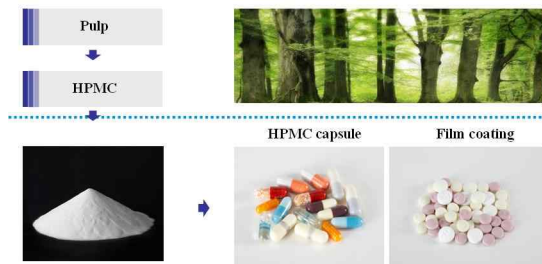
[그림 1] HPMC 합성 메카니즘

[그림 1]의 HPMC 합성 메카니즘 이후에 점도를 낮추기 위해서는 HCl gas를 반응 촉매제로 활용하여 HPMC 고분자 사슬을 끊어주는 공정을 거치면 원하는 낮은 점도의 HPMC를 획득할 수 있게 된다. 이를 정리하면 [그림 2]와 같이 나타낼 수 있다.



[그림 2] HPMC 제조과정

[그림 3]은 HPMC 생성에서 최종 고객의 사용까지의 흐름을 전체적인 흐름에서 살펴 보았다.

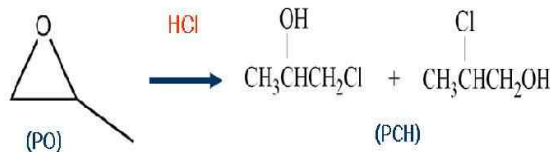


[그림 3] HPMC 생성에서 사용까지 개략도

2.2 PCH 발생 메카니즘 및 PCH 발생 요인

2.2.1 PCH의 발생 메카니즘

PCH는 HPMC 제조과정간 사용되는 PO(Propylene Oxide)와 Propylene 계열의 부산물에 HCl gas 반응에 의하여 주로 생성되게 된다. 따라서 기본적인 생성조건은 [그림 4]와 같이 화학 구조식으로 나타낼 수 있다.



[그림 4] PCH 생성 메카니즘

2.2.2 PCH 발생 요인

점도가 낮은 HPMC 제조과정은 [그림 2]에서 보는 바와 같이 크게 2단계로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 2단계 제조과정 중에 두 번째 공정에서 PCH 발생을 억제할 수 있는 최적조건을 구현하고자 하는 것이 목적이다. 이를 위하여 실무 담당자들의 브

레인스토밍을 통해 PCH 발생에 영향을 미칠 것으로 판단되는 요인들을 도출하여 정리한 결과가 <표 1>과 같다.

<표 1> PCH 발생 유발 요인

요인	기대 영향
원료 수분함량	수분함량이 높을수록 반응조건 완화 → PCH 감소
HCl gas 투입량	$PO + Cl^- \rightarrow PCH$ 생성
탈기 온도	탈기조건 강화를 통한 생성된 PCH 제거
탈기 시간	탈기조건 강화를 통한 생성된 PCH 제거

본 연구에서는 원료 수분함량, HCl gas 투입량, 탈기 온도, 탈기 시간 등 PCH 발생 유발 요인을 인자로 하여 실험을 실시하고 그 결과를 분석 하였다.

3. PCH 발생 억제를 위한 공정의 최적화

본 연구를 위한 실험은 HPMC 제조공정의 절차에 따라 반응공정과 탈기공정의 2단계로 나누어 실시하였다. 반응공정에서는 원료의 수분함량과 HCl gas 투입량을 인자로 하고, 탈기공정에서는 탈기 온도와 탈기 시간을 인자로 하여 실험을 실시하였다. 각 공정에서의 실험은 공정의 제한적인 환경으로 인하여 2원배치 실험계획 중 인자가 분할이 안되는 경우의 분할법을 적용하여 실시하였다.

3.1 반응공정에서 PCH 발생 최소화

HPMC 반응공정에서는 원료의 수분과 반응촉매로 사용되는 HCl gas의 투입량을 PCH의 발생 억제를 위한 인자로 선정하였다.

PCH의 발생에 미치는 영향력을 분석하기 위하여 선정된 인자인 HCl gas 투입량과 원료 수분 함유량 각각에 대하여 2수준에 대한 20회의 공장실험을 실시하였으며, 실험 결과는 <표 2>와 같다.

공정특성으로 인하여 반응공정에서 HCl gas 투입량은 주원료 대비 0.21±0.05 wt%로, 주원료의 수분 함유량은 3.0±1.0 wt%로 관리 되고 있어 각 인자의 실험조건을 다음과 같이 하였다.

[실험조건 1]

- A0 : HCl gas 투입량이 주원료(HPMC) 대비 0.21이상 ~ 0.26까지(단위: wt%)
- A1 : HCl gas 투입량이 주원료(HPMC) 대비 0.16이상 ~ 0.21미만(단위: wt%)
- B0 : 주원료(HPMC) 수분 함유량이 3.0이상 ~ 4.0까지(단위: wt%)
- B1 : 주원료(HPMC) 수분 함유량이 2.0이상 ~ 3.0미만(단위: wt%)

[가설 1]

- H01 : HCl gas 투입량 증가는 PCH 검출량에 영향을 주지 않는다.
- H11 : HCl gas 투입량 증가는 PCH 검출량에 영향을 준다.

[가설 2]

- H02 : 원료의 수분함량은 PCH 검출량에 영향을 주지 않는다.
- H12 : 원료의 수분함량은 PCH 검출량에 영향을 준다.

<표 2> 반응조건별 공정샘플에 대한 PCH 분석결과 (단위: ppm)

구 분	A0(염산량↑)	A1(염산량↓)
B0 (수분 ↑)	0.26	0.23
	0.25	0.24
	0.26	0.21
	0.24	0.23
	0.21	0.25
B1 (수분 ↓)	0.25	0.22
	0.26	0.21
	0.24	0.24
	0.27	0.23
	0.26	0.24

<표 3-1>과 <표 3-2>는 공장실험에서 획득된 PCH 분석결과에 기초하여 미니탭 (Mini-Tab version 13)으로 분산분석을 실시한 결과이다.

<표 3-1> 반응공정 PCH 분석치에 대한 분산분석표(풀링 전)

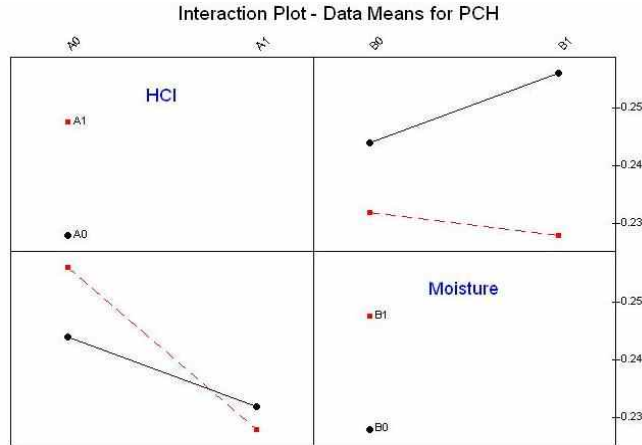
요인	제공합	자유도	평균제공	F0	E(V)
A	0.002000	1	0.002000	8.42	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2 + 4\sigma_A^2$
B	0.000080	1	0.000080	0.34	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2 + 4\sigma_B^2$
E1	0.000320	1	0.000320	1.35	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2$
E2	0.003800	16	0.000238		$\sigma_{E_2}^2$
합계	0.006200	19			

<표 3-2> 반응공정 PCH 분석치에 대한 분산분석표(풀링 후)

요인	제공합	자유도	평균제공	F0	E(V)
A	0.002000	1	0.002000	8.26	$\sigma_E^2 + 4\sigma_A^2$
B	0.000080	1	0.000080	0.33	$\sigma_E^2 + 4\sigma_B^2$
E	0.004120	17	0.000242		σ_E^2
합계	0.006200	19			

공정분석과 분산분석 결과를 통하여 HPMC 반응공정에서 PCH 발생을 억제하는데 유의한 공정 조건을 아래와 같이 정리할 수 있다.

『 HCl gas 투입량이 증대 될수록 PCH 검출량도 증가되는 경향성을 나타낸다. 』



[그림 5] 반응공정에서 PCH에 대한 교호작용

[그림 5]에서 HCl gas 투입량이 감소하면 원료 수분함유량의 다소에 상관없이 PCH는 감소하는 경향을 살펴볼 수 있다. HCl gas 투입량과 수분함유량 사이의 교호작용으로 인하여 HCl gas 투입량이 높을 때는 수분함유량이 낮을 때 보다는 수분함유량이 높을 때 PCH의 발생이 낮게 나타나지만, HCl gas 투입량이 낮고(A1), 수분함유량이 낮은 조건(B1)에서 PCH의 발생이 최소가 됨을 볼 수 있다. 그러나 [그림 5]에서 나타난 HCl gas 투입량과 수분함유량 사이의 교호작용의 효과는 [표 3-1]의 분산분석표에서 볼 수 있듯이 유의할만한 정도는 아닌 것으로 여겨진다.

두 번째로 원료 수분의 함량에 따른 영향은 전체적으로 수분함량이 높을 때 PCH 발생이 다소 크게 나타나지만, HCl gas 투입량에 따른 차이는 크지 않음을 볼 수 있다.

3.2 탈기/중화 공정에서 PCH 최소화

HPMC 반응공정 이후에는 불순물(HCl gas 포함)들을 제거하고 제품의 중성도를 조절하는 공정이 진행되며, 이 단계에서는 생성된 PCH를 효과적으로 제거할 수 있는 공정조건을 수립해야 한다.

반응공정에서는 최소한의 PCH를 생성시키는 것이 목적이었다면, 다음 공정인 탈기 공정에서는 최대한 PCH 제거할 수 있는 조건을 수립하는 것이 목적이라 할 수 있다. 따라서 탈기공정에서는 PCH 제거를 위하여 탈기시간과 탈기온도를 인자로 하여 공장 실험을 실시하였다.

탈기/중화 공정에서는 불순물(HCl gas 포함)들을 제거하기 위하여 선정된 인자인

탈기시간과 탈기온도 각각에 대하여 2수준에 대한 44회의 공장실험을 실시하였으며, 실험 결과는 <표 4>와 같다.

공정특성으로 인하여 탈기공정에서 탈기온도는 $78\pm 5^{\circ}\text{C}$ 로, 탈기시간은 120 ± 30 분으로 관리 되고 있어 각 인자의 실험조건을 다음과 같이 하였다.

[실험조건 2]

- C0 : 탈기온도가 78이상 ~ 83까지(단위: $^{\circ}\text{C}$)
- C1 : 탈기온도가 73이상 ~ 78미만(단위: $^{\circ}\text{C}$)
- D0 : 탈기시간을 120이상 ~ 150까지(단위: 분)
- D1 : 탈기시간을 90이상 ~ 120미만(단위: 분)

[가설 3]

- H03 : 탈기온도의 증가는 PCH 검출량에 영향을 주지 않는다.
- H13 : 탈기온도의 증가는 PCH 검출량에 영향을 준다.

[가설 4]

- H04 : 탈기시간의 증가는 PCH 검출량에 영향을 주지 않는다.
- H14 : 탈기시간의 증가는 PCH 검출량에 영향을 준다.

<표 4> 탈기공정별 공정샘플에 대한 PCH 분석결과 (단위: ppm)

구 분	C0 (탈기온도 \uparrow)	C1 (탈기온도 \downarrow)
D0 (탈기시간 \uparrow)	0.08	0.12
	0.10	0.13
	0.13	0.13
	0.09	0.12
	0.10	0.14
	0.09	0.14
	0.14	0.16
	0.14	0.18
	0.13	0.17
	0.14	0.13
D1 (탈기시간 \downarrow)	0.14	0.15
	0.17	0.21
	0.15	0.25
	0.16	0.15
	0.16	0.14
	0.17	0.17
	0.14	0.17
	0.15	0.15
	0.14	0.15
0.18	0.20	
0.16	0.17	
0.17	0.22	

<표 5-1>과 <표 5-2>는 공장실험의 탈기공정에서 획득된 PCH 분석결과에 기초하여 미니탭(Mini-Tab version 13)으로 분산분석을 실시한 결과이다.

<표 5-1> 탈기공정 PCH 분석치에 대한 분산분석표(풀링 전)

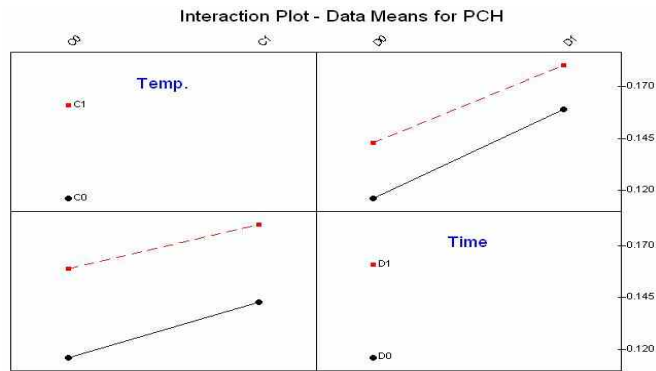
요인	제공합	자유도	평균제공	F0	E(V)
C	0.006145	1	0.006145	10.26	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2 + 4\sigma_C^2$
D	0.017600	1	0.017600	29.38	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2 + 4\sigma_D^2$
E1	0.000082	1	0.000082	0.14	$\sigma_{E_2}^2 + 2\sigma_{E_1}^2$
E2	0.023964	40	0.000599		$\sigma_{E_2}^2$
합계	0.047791	43			

<표 5-2> 탈기공정 PCH 분석치에 대한 분산분석표(풀링 후)

요인	제공합	자유도	평균제공	F0	E(V)
C	0.006145	1	0.006145	10.49	$\sigma_E^2 + 4\sigma_C^2$
D	0.017600	1	0.017600	30.03	$\sigma_E^2 + 4\sigma_D^2$
E	0.024046	41	0.000586		σ_E^2
합계	0.047791	43			

공정분석과 분산분석 결과를 통하여 HPMC 탈기공정에서 PCH를 제거하는데 유의한 공정 조건을 아래와 같이 정리할 수 있다.

『 HPMC 탈기공정에서 시간과 온도가 증가할수록 PCH는 감소하는 경향성을 나타낸다.』



[그림 6] 탈기 공정에서 PCH에 대한 교호작용

[그림 6]의 탈기시간과 탈기온도의 교호작용 그래프에서 [표 5-1]의 분산분석 결과대로 탈기시간과 탈기온도 사이의 교호작용은 나타나고 있지 않으며, 두 인자의 수준에서 동일한 경향을 볼 수 있다. 즉, 탈기시간과 온도가 증가할수록 PCH는 감소하는

경향이 있다는 것을 명확하게 알 수 있다.

3.3 PCH 최소화를 위한 공정조건

HPMC 제조공정에서 PCH를 최소화하기 위한 반응공정과 탈기공정에서의 각 인자별 공정조건을 정리하면 다음과 같다.

『HPMC 반응공정에서 HCl gas 투입량이 감소할수록 PCH 생성량도 감소하나, 원료 수분의 경우 특별한 연관성이 없다.』

『HPMC 탈기공정에서 시간과 온도가 증가할수록 PCH는 감소하는 경향성을 나타낸다.』

따라서 반응공정에서는 최소의 HCl gas를 투입하여 PCH 생성을 최소화하고, 탈기공정에서는 탈기시간과 탈기온도를 증가시켜서 반응공정에서 생성된 PCH가 최대로 제거될 수 있도록 관리 하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 HPMC 제조공정에서 PCH 발생을 최소화 하기위한 공정조건에 대하여 고찰하였다.

PCH는 HPMC 제조공정에서 발생하는 불순물로서 식품산업의 특수성을 고려할 때, 선제적인 품질 개선이 요구되는 항목이다. 현재는 대부분의 제조업체뿐만 아니라 수요처에서도 크게 관심을 가지지 못하고 있는 것이 현실이지만, 잠재적 문제점에 대한 선제적인 대응을 통하여 안심하고 먹을 수 있는 식품문화 정착을 실현코자 본 연구를 진행하였다.

본 연구를 위한 실험은 HPMC 제조공정의 절차에 따라 반응공정과 탈기공정의 2단계로 나뉘어 실시하였다. 반응공정에서는 원료의 수분함량과 HCl gas 투입량을 인자로 하고, 탈기공정에서는 탈기 온도와 탈기시간을 인자로 하여 실험을 실시하였다. 본 연구의 모델인 S사의 공장의 제한 여건으로 인하여 실험인자들의 수준선택이 하나의 값이 아닌 구간으로 이루어졌으나, 보다 세분화된 인자의 수준선택과 PCH 감소에 영향을 끼치는 추가적인 요인들에 대한 지속적인 연구와 실험이 요구된다.

5. 참 고 문 헌

- [1] 김병수, 윤주용, 김지웅, 김문석, 강길선, 이해방, “약물 전달체로서 HPMC 응용“, 고분자과학과 기술 제18권 6호, 2007
- [2] 박성현, 박영현, “통계적 품질관리”, 민영사, 1996
- [3] 박성현, “현대실험계획법”, 민영사, 2003
- [4] 유성모, 홍승만, “MINITAB을 이용한 기초통계 데이터 분석”, 이레테크, 1999
- [5] 윤상운, “MINITAB을 활용한 시그마 품질혁신”, 자유아카데미, 2007

- [6] 이무진, 신영조, “표면처리반응에 의한 용해속도조절용 Hydroxy Propyl Methyl Cellulose의 제조“, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 1999
- [7] 이레테크 미니탭사업부, 새한미디어(주), “MINITAB 실무완성”, 이레테크, 2001
- [8] 임우섭, 목연수, “ Hydroxy Propyl Methyl Cellulose 분진의 운상 자연발화에 관한 연구“, 한국안전학회 제19권 1호, 2004

저 자 소 개

장 현 덕



인하대학교 공학대학원 산업경영정보공학과에서 석사 학위를 취득하고 현재 삼성정밀화학에 근무 중임.
연구 및 관심 분야는 통계적 공정분석을 통한 공정 효율성 확보와 공정자동화를 통한 공정개선 등임.

주소: 인천광역시 남구 인하로 100 인하대학교 산업공학과

유 재 성



인하대학교 산업공학과에서 석사학위를 취득하고 현재 인하대학교 산업공학과 박사과정에 재학 및 한국보건산업진흥원에서 책임연구원으로 근무 중임.
연구 및 관심분야는 TQM, 경영혁신, 스케줄링, 의사결정지원시스템 등임

주소: 인천광역시 남구 인하로 100 인하대학교 산업공학과

김 봉 선



인하대학교 산업공학과에서 학사 및 석사학위를, 독일 칼스루헤대학교 경제학부에서 산업공학으로 박사학위를 취득하였고, 현재 인하대학교 산업공학전공 교수로 재직하고 있음.
연구 및 관심 분야는 생산시스템의 분석, 경제성 분석, 통계적 공정관리, 시뮬레이션 모델링 등 임.

주소: 인천광역시 남구 인하로 100 인하대학교 산업공학과