

혼성 Cresol과 POCl₃의 반응에 의한
tri-Cresyl Phosphate의 분리공정 연구

Study on separation process of tri-cresyl
phosphate by reaction of POCl₃ with mixed cresol

김장규* · 원성호** · 양승남** · 이상석** · 김남기**

J.K. Kim · S.H. Won · S.N. Yang · S.S. Lee · N.K. Kim

(1998년 2월 5일 접수, 1998년 5월 2일 채택)

ABSTRACT

Tri-cresyl phosphate(TCP) was synthesized by reaction of phosphorus chloride with mixed cresol(mixture of m-cresol, p-cresol,and others) in the presence of AlCl₃. Some of unwanted products and unreactants colored TCP. In order to separate TCP from these,vaccume distillation was carried twice, but colorless TCP could not be produced. Separation of unwanted materials by 2% NaOH solution was introduced before first and second distillation and optimal separation conditions such as NaOH concentration, mixing volume ratio, mixing time, and rpm were investigated for new batch separation and production of colorless TCP. Optimal conditions were 2% NaOH solution, 35% mixing volume ratio of 2% NaOH solution, 1.5 hours of mixing time, and 20 rpm.

1. 서 론

Aryl phosphate는^{1,2)} PVC 및 합성수지와 합성고무의 여러 가지 물리적 성질을 개선시키기 위한 첨가제로 사용되며, 특히 PVC에 첨가되면 내열성과 내연성, 절연성, 유연성과 내수성을 증

가시킨다. 그러나 PVC에 널리 사용되고 있는 dioctyl phthalate(DOP)³⁾ 가소제의 가소화율보다는 못하지만(DOP의 90% 정도) DOP 보다 내연성, 내추출성, 내구성, 유연성 등을 더욱 크게 향상시키므로 TCP 사용량이 점점 증가하고 있다. 더구나 PVC의 전기절연성이 크게 향상되므

* 현대중공업 마북리 연구소

** 성균관대학교 화학공학과

로 전선 피복용 PVC나 샤워실의 커튼용 film 뿐만 아니라 내연성이 강조되는 각종 자동차 실내용 내장재, 벽지 및 장식품, 바닥재, 벽재, 커튼용 섬유 등에도 소방법에 의해 필수적으로 사용이 요구되고 있으며, 누전 방지 및 윤활유 첨가제로서 각종 motor에도 사용이 되고 있다. 고무제품의 난연성 연화제, 점화온도 조절용 가솔린 첨가제 및 유압작동유 등에도 사용이 되는 TCP는 alkyl phosphate계^{3,4)} 보다 산소 함유량이 적고 phthalate계등 타 물질들 보다 상대적으로 P의 원자함량이 크기 때문에 난연성 및 절연성이 더 우수하므로 매우 광범위한 용도를 갖고 있다⁵⁾.

TCP 생산 주원료인 m-cresol은 coal tar를 증류하는 방법에 의해 생산 되지만, coal tar 공업의 퇴조로 인하여 m-cresol의 생산량이 감소되었고, o-, m-, p-cresol 분리공정의 복잡성으로 인하여 순수 m-cresol의 생산원가는 지속적으로 상승되었다. 이러한 상승은 순수 m-cresol보다 저가인 m-와, p-cresol이 혼합된 혼성 cresol(mixed cresol)의 주원료화를 촉진시켰으며, 이로 인하여 TCP의 생산원가를 절감시킬 수 있었다. 그러나 혼성 cresol에 들어있던 미분리된 phenol, xyleneol등과 발생된 HCl 가스가 생성물에 혼합될 수도 있으므로, 이를 원료로 사용한 경우의 상품에는 tri-phenyl phosphate(TPP)와 tri-xyleneyl phosphate(TXP)등이 혼합되지만 발생된 HCl 가스 이외의 이들 모두는 aryl phosphate계이며 인산 에스테르계로서의 특색을 갖추고 있으므로 TCP와 혼용 사용하여도 TCP의 색상을 제외한 제반 특성에는 영향을 미치지 못한다. 그러나 합성 부산물들과 미반응 물질 및 cresol 상호간의 변화에 의하여 TCP의 황갈색상이 증가하며 TCP에 잔존하는 HCl 가스는 compound 제조시에 분출되어 작업성을 나쁘게 하고 근로자의 건강을 해치게 되며 환경오염 및 부식성을 증가시키므로 큰 문제점을 내재하고 있을 뿐만 아니라 1~2% 정도의 불순물을 포함하는 경우에도 순도에 미치는 가시적인 영향이 매우 크다. 황갈색상이 있는 TCP는 투명 PVC 또는 film 제조에는 사용할 수 없는 B급의 TCP가 되므로 고품질의 TCP 생산을 위한 분

리 공정의 개발 즉 순도에 가시적인 영향을 미치는 물질의 분리공정과 유독성 HCl 가스 잔량을 제거하기 위한 TCP 분리공정을 개발하였다.

국내 중소 기업체에서 현재 사용하고 있는 TCP의 분리정제 기술은 단순공정으로서 합성반응 직후에 진공증류법만을 이용하여 2회 진공증류하고 있다.

그러나 본 논문에서는 경영이득에 미치는 영향과 시설투자비의 상호관계를 고려할 때 투자비의 증가가 중소기업체의 경영에 더욱 큰 영향을 미치게 되므로 적당한 화학적(약품처리)·물리적(처리시간, 교반속도, 혼합비율) 처리방법을⁶⁾ 이용하여 HCl 가스와 불순물이 제거되는 고순도의 TCP 생산을 위한 새로운 분리정제 공정을 현행 진공증류 공정에 추가함으로써 중소기업체에서 회분식으로 수행할 수 있는 TCP 분리공정을 개발하였다.

2. 이 론

금속 또는 할로겐화 촉매에 의한 옥시염화인($POCl_3$)과 m-cresol의 mono-cresyl phosphate 반응 mechanism은 다음과 같다.

할로겐화 촉매와 반응한 옥시염화인은 반응 중간체인 옥시염화인 양이온이 생성된다.

이 옥시염화인 양이온은 m-cresol과 반응하여 mono-cresyl phosphate 양이온이 형성된다. Mono-cresyl phosphate 양이온상의 수소 원자는 할로겐화촉매 음이온과 반응하여 HCl 가스가 발생되며 mono-cresyl phosphate가 된다. 이러한 과정은 빠르게 진행되며, di-cresol phosphate를 거쳐서 tri-cresyl phosphate(TCP)가 생성되며 3분자의 HCl 가스가 발생된다^{7,8)}. 혼성 cresol 속에 남아있는 phenol, xyleneol 등도 같은 반응 mechanism을 거쳐 TPP, TXP가 생성된다.

그러나 TCP의 생산수율을 향상시키기 위하여 cresol을 이론값 보다 10% 과량을 투입하므로, 반응 후에는 10% 정도의 미반응 혼성 cresol과 HCl 가스의 일부 그리고 phenol 및 xyleneol과 TPP 및 TXP 등이 혼합되어 있다. 반응 후의 반응기 내부에 남아있는 물질들 중에서

TCP를 제외하면 물리적 성질이 비슷비슷한 미 반응 혼성 cresol, HCl 가스, phenol, xylenol, TPP, TXP 등이 혼합되어 있으므로 한 성분 한 성분씩 분리제거가 어렵기 때문에 잔여 HCl 가스와 기타 불순물들을 제거하기 위하여 종합적인 하나의 공정으로 처리하는 분리기술이 더욱 경제적이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응물 및 생성물

혼성 cresol을 이용한 TCP 합성 반응이 종료된 직후 반응기를 나가는 생성물과 혼성 cresol 일정량 취하여 HPLC와 GC로 성분을 분석한 값을 수록하였으며 이하 모든 시료들을 동일한 방법으로 분석하였다. HPLC와 GC의 분석결과를 비교한 평균값은 각각 Table 1과 Table 2에 수록하였다.

Table 1 Composition of mixed cresol

Components	Concentration (%)
m-Cresol	65~68
p-Cresol	28~31
Phenol	0~2
Xylenol	0~1
Others	0~1

Table 2에서 알 수 있듯이 불순물(미반응 물질들과 반응 부산물들)이 약 10% 정도나 존재하였다. TCP는 원래 무색 투명한 물질이지만 이들 불순물과 혼합된 상태에서는 황갈색 색상이 나타나므로 TCP의 순도에 가시적인 영향을 크게 미치며 기타 물질에는 성분이 분명치 않은 탄화된 물질들과 HCl 가스도 있으며 이 물질들은 유독하다.

Table 2 Composition of product

Components	Concentration
TCP	> 90%
Mixed cresol	6~8%
TPP, TXP, phenol, xylenol	1~3%
Others	< 2%

3.2 색상에 미치는 불순물의 영향

TCP는 760 mmHg에서 비점이 420°C이고, 5 mmHg 정도로 감압할 때의 비점이 240°C 정도인 고비점의 투명한 액체로서 점도는 100 cps 정도이므로 교반만으로는 반응 후의 불순물들의 분리 이동현상을 촉진시키기가 어려웠다. 즉 반응 부산물인 HCl 가스가 TCP의 고점성에 의해 대기 중으로의 이동이 어렵기 때문에 TCP 속에 일부가 남아 있었으며, 이로 인하여 반응 종료 후의 생성물의 산성이 증가하였다. 그러나 HCl 가스의 존재는 역반응을 초래할 수 있으며 이로 인한 수율의 감소를 초래할 수도 있고 작업장의 안전성을 저하시키며 분리공정비용을 증가시킬 수도 있으므로 반응 종결 후에는 반응물과 생성물을 즉시 반응기로 부터 유출시키는 것이 분리공정비의 절감과 진공증류 분리 공정의 효율성 증대를 기할 수 있다. 그러나 고온의 반응 생성물을 증류기로 즉시 이송하는 문제는 고온, 고비점, 유독성 등으로 인하여 많은 어려움이 있었고 진공 증류시 TCP와 함께 불순물이 혼합된 상태로 증류되었다. TPP와 TXP는 역시 고비점, 고점도의 물에 불용성을 가지며 TCP와 유사한 용도와 물리적 성질을 나타내므로 분리 공정에서 크게 신경을 쓰지 않아도 되는 물질이며 TCP의 색상에 큰 영향을 미치지 않았다.

Table 3에는 NaOH로 처리하지 않은 1차와 2차의 진공 증류물만을 분석하여 결과들을 수록하였다.

Table 3 Composition of distillates

	Components
1st distillate	TCP > 96%, others, < 4%
2nd distillate	TCP > 98% (98~99%), others, < 2%

Table 3에서 나타나듯이 2차 진공증류 후에도 약 2% 정도의 불순물이 남아 있었다. 이 불순물들 중에는 혼성 cresol과 발생된 HCl 가스 및 그 속에 포함되었던 일부의 phenol, xylenol 및 반응기 내와 증류기 내에서 고온에 의하여 탄화된 일부 물질이 존재할 뿐만 아니라, 과잉 투입된 혼성 cresol 때문에 cresol, phenol, 또는 xylenol 등이 AlCl₃ 촉매에 의하여 고분자 물질

로 화학결합을 일으킬 가능성도 있다⁹⁾. 새로운 화학반응에 의하여 생성된 물질은 TCP 및 cresol, phenol, xylenol 보다 더 고비점이므로 증류만으로는 분리정제 하기가 어려우며, 고점성이므로 성분분석도 매우 어렵다. 그러므로 1차 및 2차 증류 후의 성분분석에서 TCP 성분 이외의 다른 물질들의 정확한 성분을 분석하기가 어려웠다. 즉 혼성 cersol을 사용하여 TCP를 합성 및 진공증류 공정 중에서 황갈색의 물질들이 생성됐다고 볼 수 있다.

3.3 TCP 분리정제 공정 개발

반응물의 조성이 m-와 p-cresol 그리고 phenol 및 xylenol이므로 이들 물질들은 각각 -OH기를 갖고 있다. 또한 이들 물질들은 TCP 합성시에 발생되는 HCl 기체에 의해 새로운 치환반응을 일으킬 수도 있고 이로 인하여 -Cl기가 부착된 새로운 물질이 생성될 수도 있으므로 -OH기와 -Cl기에 모두 작용할 수 있으며, 잔여 HCl 가스와의 반응을 일으키는 저가인 NaOH나 KOH를 이용하였다. 즉 알칼리 처리 방법을 시도하였다. 이는 잔여 HCl 가스에 의한 TCP의 산성도를 NaCl 생성으로 유도하여 개선할 수도 있으며 벤젠 고리에 연결된 -OH기의 H+ 대신 Na+가 치환되므로 수용성 -late로 변환되는 이점이 있다. 따라서 -late로 변화시키고 이를 물로 처리하면 생성물 내에 존재하는 수용성 물질들을 수용액상(water phase)으로 이동시켜 상분리를 일으킬 수 있으므로 2차 진공증류전에 1% NaOH 수용액(이하 wt%)과 1% KOH 수용액으로 처리하였고 2차증류하여 NaOH와 KOH의 분리성능을 살펴보았으나 별 차이가 없었다. 그러나 NaOH가 KOH보다 저렴하므로 NaOH를 사용하였다.

Fig. 1에는 반응 생성물의 NaOH 처리비용을 절약하기 위해 1차는 진공증류만 하였고 2차 진공증류 전에 1차 증류물을 1%~5% NaOH 수용액을 혼합부피비율(mixing volume ratio) 35% (vol.)로 고정하여 1시간동안 20 rpm으로 처리하여 2차 진공증류한 결과를 나타냈다.

혼합부피비율(vol. %)은 다음의 식에 의하여 계산되었다.

$$\frac{2wt\% \text{ NaOH solution}}{\text{Distillate} + 2wt\% \text{ NaOH solution}} \times 100 \left(\frac{\text{vol.}}{\text{vol.}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

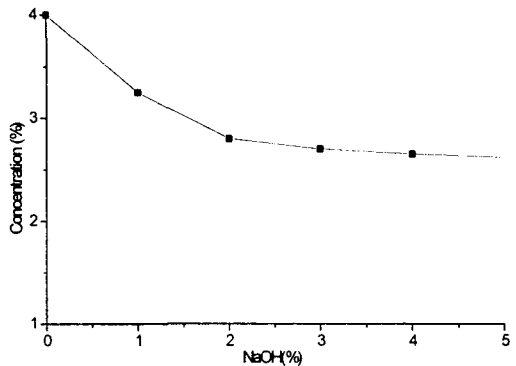


Fig. 1 Concentration of other components in second distillate when first distillate was treated with NaOH concentration for one hour (10 rpm)

Fig. 1에서 나타나듯이 1-5% NaOH 수용액으로 1차 진공증류물을 처리하고 2차 진공 증류한 결과 증류물중의 불순물 농도 저감효과는 컸으나 NaOH 농도 2% 이상에서는 불순물제거 효과의 차이가 크지 않았으므로 NaOH의 최적 농도를 2%로 택하였다. 그러나 2% NaOH 수용액으로 1차 진공증류물만을 처리한 결과 불순물의 농도는 여전히 높았으므로 합성반응 후의 생성물도 2% NaOH 수용액으로 전과 같은 조건으로 처리한 뒤에 1차 그리고 2차 진공증류하여 각각의 불순물 농도를 측정하였더니 좋은 결과를 얻었으며 그 결과를 Table 4에 수록하였다.

Table 4 Composition of distillates treated with 2% NaOH

	Components
1st distillate	TCP 97~98%, others 2~3%
2nd distillate	TCP 98~99%, others 1~2%

Table 4에서 알 수 있듯이 2% NaOH 수용액으로의 반응 생성물과 1차 진공증류물을 각각 처리하여 진공증류한 결과 뚜렷한 효과를 볼 수 있었다. 그러나 일정한 농도를 보여주지 못하였

다. 이는 2% NaOH 수용액으로 처리하는 공정에서 다른 변수들 즉 접촉시간(처리시간)과 적정 교반속도, 2% NaOH 수용액과 처리물의 혼합부피비율(vol. %) 등의 변화에 따라 달리 나타나는 결과라고 생각되므로 최적조건을 구하는 실험을 하였다.

반응생성물과 1차 진공증류물을 모두 다 처리한 2% NaOH 수용액과 처리물의 최적혼합부피비율 관계를 알아보기 위하여 처리시간을 1시간, 교반속도는 10 rpm으로 고정하고 혼합부피비율을 25, 35, 50, 65, 75%로 달리하여 실험한 2차 진공증류물의 불순물을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다.

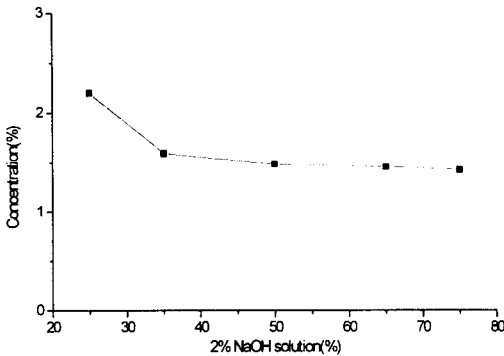


Fig. 2 Concentration of other components in second distillate vs. mixing volume ratio (1 hr, 10 rpm)

Fig. 2의 결과에 의하면 2% NaOH 수용액의 첨가량이 많으면 많을 수록 불순물의 저감 개선 효과가 좋았으나 35 vol. % 이상에서는 그 차이가 크지 못하였으며, NaOH 사용량의 증가는 조업의 어려움, 위험성 증가 및 생산비의 증가를 초래할 수 있으므로, 개선효과는 조금 작았지만 NaOH의 사용량이 최소이면서도 개선 효과가 있는 2% NaOH 수용액 35 vol. %인 혼합비율을 최적 조건으로 설정하였다.

또 다른 변수인 처리시간의 변화에 따르는 불순물저감 개선 효과를 연구하였다. Fig. 3에는 2% NaOH 수용액 35 vol. %인 혼합비율로 고정된 혼합물을 교반기에서 교반 처리하는 시간 즉 접촉시간 별로 실험하여 진공증류한 2차 진공증류물의 농도를 측정하여 나타내었다.

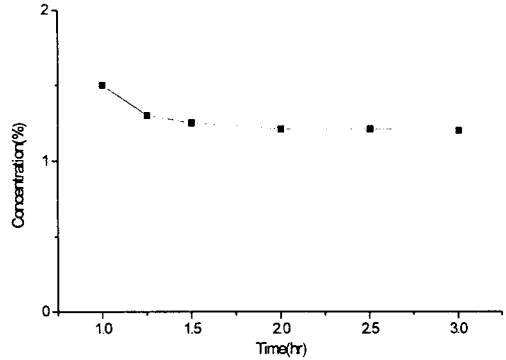


Fig. 3 Concentration of other components vs. mixing time (2% NaOH, 35%, 10 rpm)

Fig. 3에 의하면 교반기에서 1시간 동안 교반 처리한 2차 진공증류물의 농도는 큰 개선 효과가 없었으나, 15시간 경과 후에는 별차이가 없는 농도 감소 경향을 보여주었으므로 최적 접촉시간은 15시간으로 하였다. 물론 NaOH 농도가 진하면 접촉시간이 짧아질 수도 있으나 이는 -late 의 충분한 분리 이동 효과 또는 기타 물질들의 수용액상(Water-NaOH phase)으로의 이동시간이 충분하지 못할 수 있으므로 접촉시간 단축과 NaOH 농도관계는 생산비와 생산성을 고려한 최적조건을 경제적으로 연구하여야 하리라고 생각된다.

2% NaOH 수용액 35 vol. % 비율로 혼합된 혼합물질을 15시간으로 고정하여 교반기에서 교반속도변화에 의한 2차 진공증류물의 불순물의 농도 저감 개선 효과를 검토하였다. 교반기의 사정상 고속으로의 교반은약품오염 및 위험성이 있으므로 10 rpm~50 rpm으로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

교반속도의 증가는 2% NaOH 수용액 중의 NaOH와 증류물의 접촉 빈도를 증가시키게 되며, HCl 가스, 미반응 물질들, 탄화물질들을 물에 쉽게 용해될 수 있는 -late로 변화시킨다. 이로 인하여 증류물 중의 분리제거 처리 대상물들은 수용액상(Water-NaOH phase)으로 쉽게 이동하게 된다.

20 rpm 이상에서는 농도 저감 개선효과의 차이를 보여주지 못하고 있었으며 40 rpm 이상에서는 일부의 NaOH 수용액이 TCP속으로 유화될

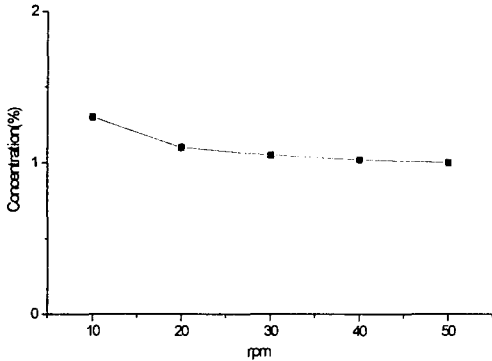


Fig. 4 Concentration of other components in second distillate vs. rpm (2% NaOH, 35%, 1.5 hr)

려는 경향을 보였다. 이러한 실험결과와 교반에 따른 전력비를 감안하여 20 rpm을 최적교반속도로 설정하였다.

이상을 종합하면, 2% NaOH 수용액 대 증류물을 35 vol. % 비율로 혼합하여 반응 생성물을 1.5시간 동안 20 rpm으로 교반 처리하여 1차 진공증류를 시행하고 1차 증류물을 같은 조건으로 재처리한 뒤에 2차 진공증류를 시행하면 투명한 고급의 TCP(불순물 1% 이하)를 얻을 수 있었다. 또한 처리 및 재처리에 사용된 잔여 2% NaOH는 반응 부산물인 HCl 가스를 반응하는 흡수탑에 재 사용되어 NaCl을 생성시키는 데에 사용할 수 있고 2% NaOH 수용액과 HCl 수용액의 방류로 인한 수질오염도 감소시킬 수 있으며, HCl 수용액의 처리비용도 감소하여 생산비의 절감 및 경영개선에도 기여할 수 있었다. 또한 TCP내의 잔여 HCl 가스가 없으므로 다른 compound 제조시의 위험성과 독성들을 모두 해소시킬 수 있었다.

4. 결 론

공정중에 발생하는 유독성 물질 및 색상을 나타내는 불순물들을 제거하여 고순도의 투명한 TCP 생산과 TCP를 이용하여 compound 제조할 때에 야기되는 HCl 가스에 의한 위험성과 유독성을 해소시키기 위한 TCP분리공정을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성반응 후 2차 진공증류를 하여도 탄화나

기타 합성반응에 의한 고비점, 고점도 물질의 일부가 남아 있었으며 이로 인하여 TCP가 황갈색을 나타내었다.

- 2) 합성반응 → 1차 진공증류 → 2차 진공증류 공정을 합성반응 → 2% NaOH에 의한 1차 추출 공정 → 1차 진공증류 → 2% NaOH에 의한 2차 추출 공정 → 2차 진공증류인 TCP분리공정을 개발하였다. 1차 추출 공정에서는 미 반응 물질들에 의한 -late가 주로 추출되었고 2차 추출공정에서는 변색 성분들을 추출 제거하므로써 투명한 고품질의 TCP를 생산할 수 있었다.
- 3) 2 wt% NaOH와 TCP 혼합물의 최적혼합부피율은 2 wt% NaOH가 35%일 때였으며, 2% NaOH 수용액으로 20 rpm, 1.5시간 정도로 교반하는 것이 TCP분리의 최적조건이었다.

본 연구는 성균관대학교 학술연구비에 의해 수행되었습니다. 지원하여 주심에 대한 감사함을 표합니다.

참 고 문 헌

- 1) S. Leonard and P. White, U.S. Patent 3,077,491, 1963.
- 2) W.L. Faith, B.K. Donald and L.C. Ronald, "Industrial Chemicals" 3rd ed., John-Wiley & Sons, New York, pp. 786~789, 1965.
- 3) W.S. Wallace, and D.N. James, "Science and Technology of Tributyl phosphate", CRC Press Inc., Florida, Vol. 1, pp. 15~24, 1984.
- 4) K.V. Rao, and C. Chiranjivi, Indian J. of Technology, Vol. 14, p. 401, 1976.
- 5) 오정훈, "Phosphorus oxychloride에 의한 cresol의 인산에스테르화 반응에 관한 연구", 석사학위 논문, 홍익대학교, 1988.
- 6) R.H. Perry, D.W. Green and J.O. Maloney, "Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., M-G-H Book Co., New York, pp. 15-3~8, 1984.
- 7) P. Wilfred, and R.R. Donald, U.K. Patent

- 1,146,173, 1969.
- 8) E. Iwata, J. Chem. Soc., Japan Ind. Chem. Sect., Vol. 55, p. 256, 1952.
- 9) H.F. Lund, "Industrial Pollution Control Handbook", M-G-H Book Co., New York, pp. 14-8~9, 1971.
-