

테레프탈산 제조공정 중의 유기불순물 분석

김 동 범 · 차 운 오* · 곽 규 대

선경인더스트리 석유화학연구소

(1996년 9월 4일 접수, 1996년 11월 16일 채택)

Analysis of Organic Impurities in Terephthalic Acid Manufacturing Process

Dong Bum Kim, Woonou Cha*, and Kyu Dae Kwak

Petrochemical Research Center, Sunkyong Industries, Suwon 440-745, Korea

(Received September 4, 1996, Accepted November 16, 1996)

요 약 : 파라자일렌(p-xylene)을 산화반응시켜 테레프탈산(terephthalic acid)을 제조하는 과정 중에 발생하는 주요 유기불순물을 효과적으로 분석하는 방법을 수립하였다. 이 제조공정 중에 발생하는 유기불순물은 매우 다양하나, 여기에서는 주로 benzoic acid, p-toluic acid, p-tolualdehyde, 4-carboxybenzaldehyde, phthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid와 4-hydroxymethyl benzoic acid 등의 유기불순물을 분석하는데 초점을 맞추었다. 이 유기물들은 공정 중의 모액이나 고체상태의 테레프탈산 입자에 존재하는데, 이들을 동시에 분석하기 위해 99% bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide와 1% trimethylchlorosilane의 내부표준용액과 pyridine의 혼합용액내에서 trimethylsilylation으로 시료를 전처리하고 gas chromatography를 이용하여 분석한 결과 상기한 유기물이 모두 성공적으로 분리되어 50분 이내에 정량분석할 수 있었다.

Abstract: The organic impurities are formed in the p-xylene oxidation process to terephthalic acid(TPA) and they are present in the filtrate(mother liquor) solution or the TPA particles. The organic impurities present in the p-xylene oxidation are formed through side reactions or incomplete reaction. In this study, the main organic impurities, such as benzoic acid, p-toluic acid, p-tolualdehyde, 4-carboxybenzaldehyde, phthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid, and 4-hydroxymethyl benzoic acid were identified simultaneously by gas chromatography. The above impurities were reacted with bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide in the mixture of internal standard solution and pyridine solution by trimethylsilylation, where the internal standard solution was made by 99% bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide and 1% trimethylchlorosilane. The main organic impurities above mentioned can be analyzed quantitatively within 50 min.

1. 서 론

파라자일렌을 산화반응시켜 테레프탈산(terephthalic acid; TPA)을 제조하는 공정 중에는 주 생성물인 TPA 외에도 각종 유기불순물들이 존재하는데 이들의 발생경로를 살펴보면 다음 몇 가지로 요약할 수 있다 [1]. 우선 파라자일렌의 불순물인 ortho-xylene, meta-xylene, pseudo cumene 및 toluene이 산화반

응에 의하여 phthalic acid(PA), isophthalic acid (IPA), trimellitic acid(TMA) 및 benzoic acid (BA)를 생성하며, 또한 파라자일렌의 불완전한 산화반응에 의해서 p-tolualdehyde(p-TOL), p-toluic acid(p-TA) 및 4-carboxybenzaldehyde(4-CBA)와 같은 반응중간체들이 생성된다. 그리고 파라자일렌 산화반응 중의 부반응으로 4-hydroxymethyl benzoic acid(4-HMBA) 등이 생성된다. 그런데 이들 중

BA와 TMA는 원료로 사용되는 파라자일렌의 불순물들에 의해서 뿐만 아니라 반응 중의 부반응에 의해서도 생성되는데, BA는 벤젠고리에 존재하는 카르복실산기의 탈카르복시반응(decarboxylation)에 의해서도 생성되며, TMA는 테레프탈산 제조공정 중 용매로 사용되는 초산의 분해(decomposition)를 통해 생긴 메틸라디칼의 ring addition에 의해서 생성될 수 있다. 또한 파라자일렌 산화과정 중에 위에 언급한 유기물외에도 촉매로 사용되는 브롬과 결합한 α -bromo-p-toluic acid와 같은 여러 형태의 방향족브롬화합물을 포함하여 최종생성물인 고순도 테레프탈산(purified terephthalic acid;PTA)의 col-b(yellowness의 척도)를 저하시키는 color impurity와 같은 갖가지 부생성물이 존재한다.

위에서 언급한 불순물들은 PTA입자 뿐만 아니라 공정 중의 모액(filtrate solution 또는 mother liquor solution) 중에도 존재하게 되는데, 유기불순물이 폴리에스테르 화합물제조에 사용되는 PTA에 잔류하는 경우 중합속도를 더디게 하며 또한 중합물질의 평균 분자량도 감소시키는 것으로 알려져있다[1]. 따라서 PTA를 제품으로 생산할 때 유기불순물의 생성과정과 이들의 잔류정도를 정확히 아는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 유기물들이 갖는 분자구조상의 유사성으로, 즉 유기불순물들이 대부분 벤젠고리에 카르복실산기를 가진 유사한 극성의 화학구조로 인하여 이들을 동시에 분석하는 것은 매우 어려운 과제이다. 특히 PTA 입자 중에 잔류하는 유기물을 분석할 때에는 그 농도가 PTA에 비해 상대적으로 매우 낮기 때문에 유기불순물의 농도를 정확히 측정하는데 어려움이 있다.

Roffia 등은 PTA 제조 공정 중에 생성되는 부산물 중에 있는 카르복실산화합물을 에스테르화반응을 이용하여 메틸에스테르로 전환시킨 후 gas chromatography(GC) 및 high performance liquid chromatography(HPLC)을 이용하여 부산물을 분석하여 부산물의 생성경로를 파악하였으며[1], Deming과 Turroff는 high performance reverse-phase liquid chromatographic system을 이용하여 다양한 치환기를 갖는 벤조산(benzoic acid)계의 약산성 분자들을 용매의 pH를 조절하여, 머무름 시간(retention time)의 차이를 이용하여 분리하는 방법을 보고하였으며[2], Pietrzyk와 Chu도 reversed phase HPLC를 이용하여 유기산(organic acid)들을 성공적으로 분리하였다

[3]. 또한 Gleispach는 다양한 silylating agents를 이용하여 스테로이드계 물질의 구조를 밝히는 방법을 제안하였으며[4], Nguyen 등은 오수 슬러지에 포함되어 있는 sterols계의 물질을 초임계추출과 trimethylsilylation을 이용하여 전처리하고 GC/MS를 이용하여 분리하는 방법을 제안하였으며[5], trimethylsilylation을 이용하여 복잡한 구조를 갖는 monosaccharides 혼합물[6], 또는 sugar나 uronic acid와 같은 물질을 GC를 이용하여 분석하는 방법[7]들이 보고되었다.

지금까지 알려진 바에 의하면 TPA 제조과정 중 발생하는 유기물을 모두 에스테르화반응으로 전처리하는 경우에는 반응에 소요되는 시간만 2시간 이상이 필요하며, HPLC를 이용하는 경우에도 이동상의 조건이나 칼럼의 상태에 따라 분석결과가 매우 민감하여 재현성을 확보하는 데 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 TPA 제조공정 중에 존재하는 주요유기물 중 benzoic acid(BA), p-toluic acid(p-TA), p-tolualdehyde(p-TOL), 4-carboxybenzaldehyde(4-CBA), phthalic acid(PA), isophthalic acid(IPA), trimellitic acid(TMA)와 4-hydroxymethyl benzoic acid(4-HMBA)을 trimethylsilylation 방법[4-7]을 응용하여 상대적으로 간편한 시료 전처리 과정을 거친후, gas chromatography를 이용하여 유기물의 농도를 동시에 정량분석할 수 있는 방법을 정립하였다.

2. 분석방법

고체상태의 TPA 입자를 포함한 유기물들을 400 μ l pyridine과, 400 μ l의 내부표준용액 혼합액에 투입하고 10분 동안 상온에서 반응시킨 후, 1 μ l의 샘플을 실린지로 GC(HP5890A)에 투입하여 분석하였다. 여기에서 내부표준용액은 99% bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(BSTFA)와 1% trimethylchlorosilane(TMCS) 혼합용액을 이용하였다. 결과는 내부표준법을 이용하여 분석하였고 내부표준물로 diphenyl ether(DPE)가 사용되었다. 본 연구에서는 Sigma Chemical Co.에서 공급된 99% 이상 순도의 시약을 사용하였다. 고체상태의 TPA의 용해도를 증가시키기 위해 pyridine과 내부표준용액을 상온에서 동시에 투입하였고, BSTFA로부터 해리된 (CH₃)₃Si⁺에 의해 trimethylsilylation된 시료를 90분 이내에 분석하였다. GC에 사용된 칼럼은 SPB-5 glass capillary column(Supelco,

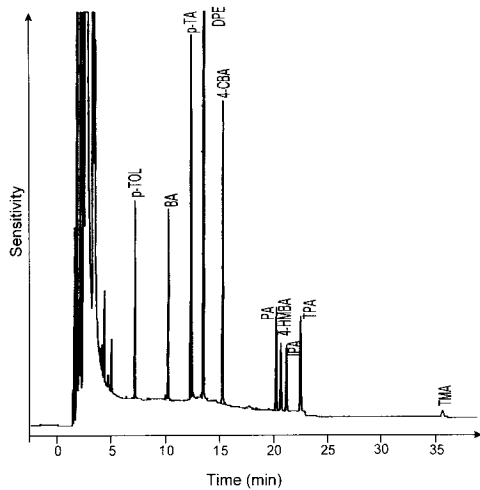


Fig. 1. GC chromatogram of organic impurities after pre-treatment by trimethylsilylation.

USA)이었으며 이동상으로 헬륨 가스를 사용하였다.

3. 분석결과

내부표준용액으로 사용된 BSTFA와 TMCS는 휘발성이 작고 극성이 강한 물질을 휘발성이 크고 극성이 약한 물질들로 변환시키는 trimethylsilylation에 사용되는 물질들로서, GC 분석을 위해 휘발성분 유도체를 만들어 활성화 영역을 넓게 하여 주는 역할을 한다. BSTFA로부터 해리된 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ 는 nucleophilic substitution($\text{S}_{\text{N}}2$)에 의해 카르복실산기의 H^+ 자리로 치환, 결합되며, $-\text{COO}^-$ 의 산소가 전자를 줌으로써 trimethylsilylation 반응을 도와준다[2, 4, 8-10]. 내부표준물질로는 DPE가 사용되었는데, 이것은 반응성이 없어 반응에 의한 검출량 변동은 없으며, 주변환경에 영향을 받지않는다. 그러므로 DPE는 결과 분석에 기준이 되며, 다른 물질들의 양을 계산하는 데 이용되었다. 또한 pyridine은 trimethylsilylation을 촉진시키는 용매로서 뿐만 아니고[10], 고체상태의 TPA를 녹이기 위해 사용되었다. Pyridine 10ml에는 TPA가 1.6g 이상은 용해되지 않아 GC로 분석하는 경우 각 물질의 피크가 작아, 결과 분석에 오차를 발생시킬 수 있다. 그러므로 TPA의 용해도를 크게 하여 유기물에 대한 GC chromatogram상의 피크를 크게 할 필요가 있어 내부표준용액과 pyridine의 혼합용액에 TPA를 상온에서

녹여 GC로 분석한 결과 만족할 만한 결과를 얻었다. 유기물들의 머무름시간과 GC chromatogram은 Fig. 1에 나타내었다. GC chromatogram에서 알 수 있듯이 투입한 유기물은 모두 분리되었으며, 전처리를 포함하여 50분 이내에 원하는 물질을 동시에 분석할 수 있었다.

또한 알고 있는 농도로 유기물들이 포함된 다양한 농도의 용액을 위의 방법으로 분석한 결과를 Fig. 2a와 Fig. 2b에 나타내었다. Fig. 2a와 Fig. 2b에는 실제로 투입한 각 물질의 농도(실제값)와 측정값을 도시하였고, 실제값의 농도범위는 현재 생산되는 PTA에 함유되어 있다고 알려진 유기불순물의 농도를 포함하도록 선택하였다. Fig. 2a와 Fig. 2b에 나타난 결과들을 linear regression 방법을 이용하여 구한 각 직선의 기울기는 0.94에서 1.03 범위에 포함되며, 각 직선의 직선상관계수(R^2)는 0.97 이상으로 실제값과 측정값이 잘 일치함을 보여준다.

4. 결 론

TPA 제조과정 중에 발생하는 유기물을 분석하는 것은 최종제품의 품질 관리나 생산공정의 원활한 운영을 위하여 매우 중요하다. 본 연구에서는 TPA 공정상에 발생가능한 유기불순물들을 GC를 이용하여 분석할 수 있는 방법을 연구하였다. 99% BSTFA와 1% TMCS로 이루어진 내부표준용액과 pyridine 혼합용액 내에서 trimethylsilylation으로 TPA를 포함한 유기물을 전처리하고 GC로 분석한 결과 분석하기 원하는 유기물을 전처리를 포함하여 50분 이내에 동시에 정량 분석할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 최종제품으로 생산되는 PTA 순도를 정기적으로 분석하여 관리함으로써 안정적으로 생산공정을 운전할 수 있을 뿐만 아니라, PTA를 원료로 하는 폴리에스테르 화합물 제조시 일정한 중합조건을 제시할 수 있리라 판단된다.

참고문헌

1. P. Roffia, P. Calinl, and L. Motta, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 629(1984).
2. S. N. Deming and M. L. H. Turoff, *Analytical Chemistry*, **50**, 546(1978).

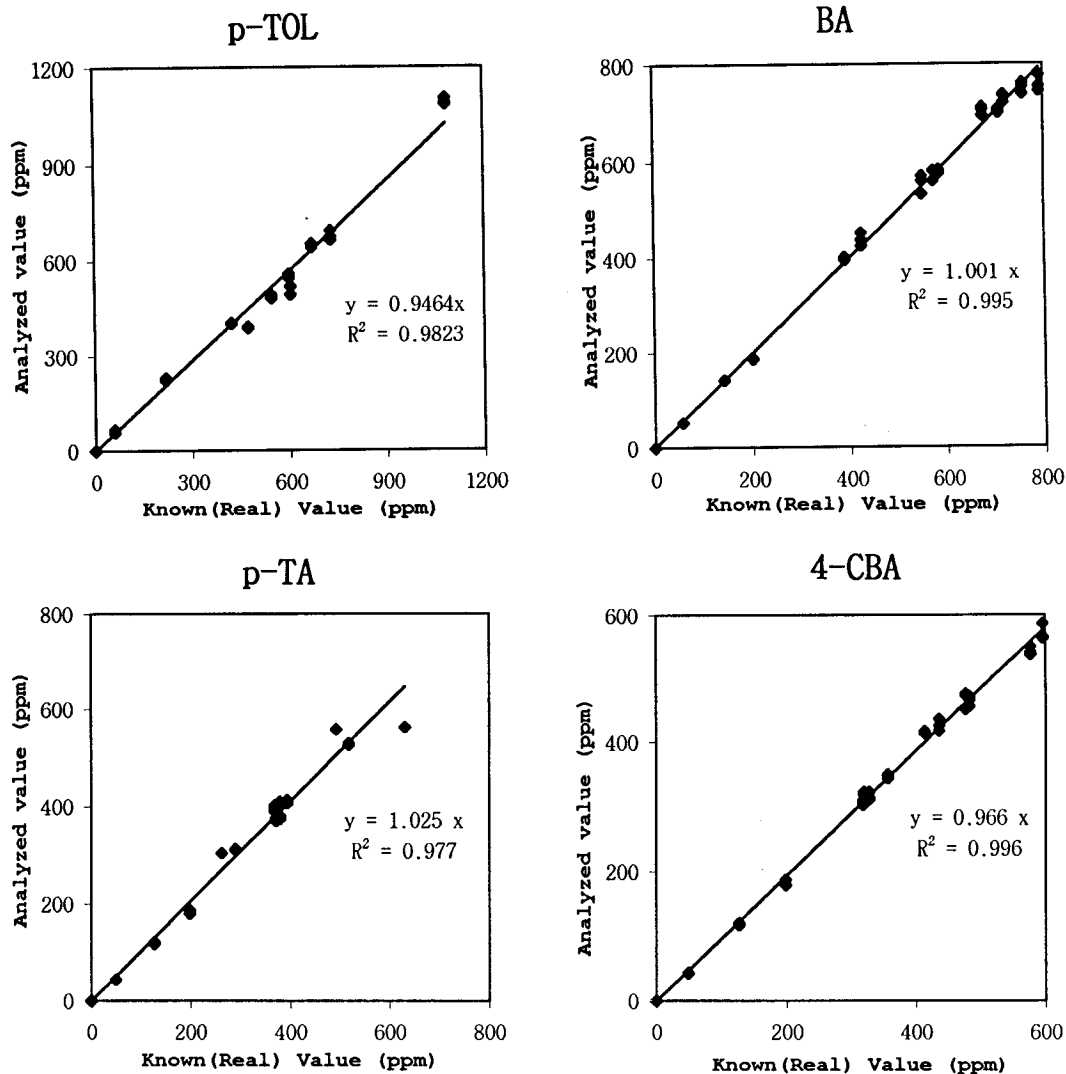


Fig. 2a. Comparison of analyzed values with known(real) values for p-TOL, BA, p-TA and 4-CBA.

- D. J. Pietrzyk and C-H Chu, *Analytical Chemistry*, **49**, 860(1977).
- H. Gleispach, *J. of Chromatography*, **91**, 407(1974).
- D-K. Nguyen, A. Bruchet, and P. Arpino, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1686(1995).
- M. A. Andrews, *Carbohydrate Research*, **194**, 1 (1989).
- J. Bleton, P. Mejanelle, J. Sansoulet, S. Goursaud, and A. Tchaplal, *J. of Chromatography*, **720**, 27(1996).
- B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, and A. R. Tatchell, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 5th ed., pp. 228-229, Longman Scientific & Technical, New York (1989).
- M. Donike, *J. of Chromatography*, **115**, 591(1975).
- A. Streitwieser, Jr. and C. H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", 3rd ed., pp. 784-792, Macmillan Publishing Co., New York (1985).

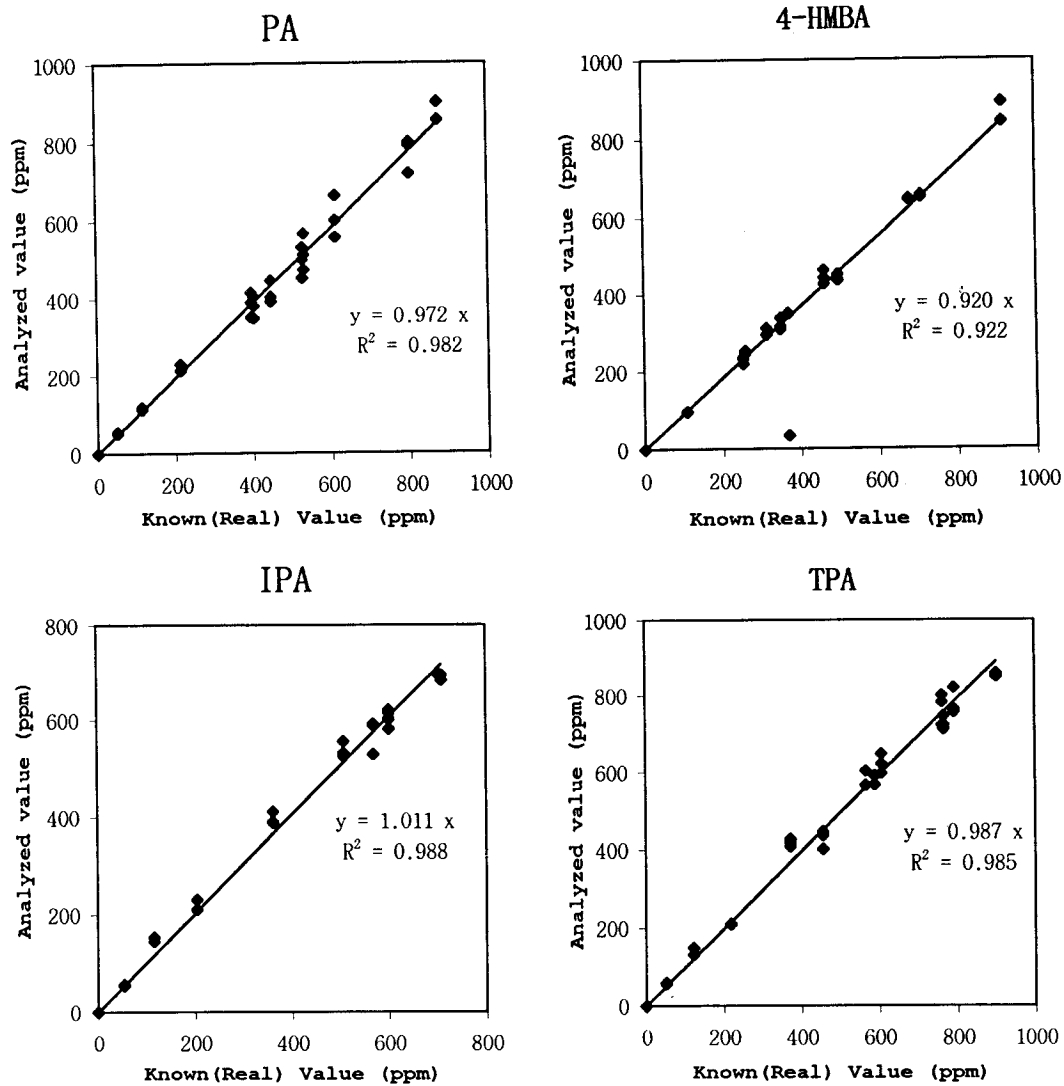


Fig. 2b. Comparison of analyzed values with known(real) values for PA, 4-HMBA, IPA and TPA.