

## 근임계수 가수분해 공정을 이용한 TDI 공정 폐기물로부터 TDA 회수 공정 최적화

한주희<sup>†</sup> · 한기도 · 정창모 · 도승희 · 신영호

한화석유화학 중앙연구소 초임계사업그룹  
305-804 대전시 유성구 신성동 6  
(2006년 6월 28일 접수, 2006년 7월 26일 채택)

## Optimization of TDA Recycling Process for TDI Residue using Near-critical Hydrolysis Process

Joo Hee Han<sup>†</sup>, Kee Do Han, Chang Mo Chung, Seung Hoe Do and Young Ho Shin

SCWO Business Group, Hanwha Chemical R&D Center, 6 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-804, Korea  
(Received 28 June 2006; accepted 26 July 2006)

### 요 약

통계적 실험계획법을 이용하여 TDI 공정에서 발생하는 고체 폐기물(TDI-R)을 근임계수로 가수분해하여 TDA로 재 활용하는 연구를 진행하였다. Batch 반응기를 이용한 실험으로부터 TDA 수율에 미치는 주요 인자들의 영향과 교호작용을 확인하였고, pilot plant를 이용한 연속공정 실험을 통해 TDA 수율과 공정 변수들의 상관식을 도출하였다. TDA 수율에 영향을 주는 주요 인자들은 반응온도, 촉매 종류 및 농도, 물과 TDI-R의 중량비(WR) 등이 유효한 것으로 파악되었다. 반응 온도와 촉매 농도가 증가할수록 TDA 수율은 감소하였고, WR이 증가할수록 수율은 증가하였으며, 촉매로는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>보다 NaOH를 사용하는 것이 효율적이었다. 주요 인자들의 교호작용으로는 촉매농도와 반응온도, WR과 반응온도, 촉매 종류와 반응시간 등이 유효한 것으로 파악되었다. 아임계 온도인 300 °C에서는 촉매 농도 영향이 작지만 초임계수 온도인 400 °C에서는 촉매 농도가 증가할수록 수율이 감소하였다. 반면 300 °C에서 WR이 증가하면 수율이 증가하지만 400 °C에서는 영향이 나타나지 않았다. Pilot plant를 이용하여 scale-up에 필요한 공정 변수의 최적화 실험을 실시하였다. 공정의 경제성, 효율성을 고려하여 공정변수로는 촉매농도와 WR을 정하였고, 중심합성 설계법을 이용하여 TDA 수율에 미치는 인자들의 영향을 파악하였다. 촉매 농도에 따라 수율은 증가하며, 촉매 농도가 낮을 때는 WR이 2.5 이하에서 수율이 최대값을 보인 후 WR이 증가함에 따라 수율이 감소하지만 촉매 농도가 증가하면서 최대값을 보이는 WR이 증가하는 경향을 보였다. Pilot plant 실험 결과를 회귀 분석하였으며 TDA 수율을 예측할 수 있도록 촉매 농도와 WR이 변수인 2차 식으로 상관식을 도출하였다.

**Abstract** – The recycling of TDA from solid waste of TDI plant(TDI-R) by near-critical hydrolysis reaction had been studied by means of a statistical design of experiment. The main and interaction effects of process variables had been defined from the experiments in a batch reactor and the correlation equation with process variables for TDA yield had been obtained from the experiments in a continuous pilot plant. It was confirmed that the effects of reaction temperature, catalyst type and concentration, and the weight ratio of water to TDI-R(WR) on TDA yield were significant. TDA yield decreased with increases in reaction temperature and catalyst concentration, and increased with an increase in WR. As a catalyst, NaOH was more effective than Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for TDA yield. The interaction effects between catalyst concentration and temperature, WR and temperature, catalyst type and reaction time on TDA yield had been defined as significant. Although the effect of catalyst concentration on TDA yield at 300 °C as subcritical water was insignificant, the TDA yield decreased with increasing catalyst concentration at 400 °C as supercritical water. On the other hand, the yield increased with an increase in WR at 300 °C but showed negligible effect with WR at 400 °C. The optimization of process variables for TDA yield has been explored with a pilot plant for scale-up. The catalyst concentration and WR were selected as process variables with respect to economic feasibility and efficiency. The effects of process variables on TDA yield had been explored by means of central composite design. The TDA yield increased with an increase in catalyst concentration. It showed maximum value at below 2.5 of WR and then decreased with an increase in WR. However, the ratio at which the TDA yield showed a maximum value increased with increasing catalyst concentration. The

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhhan@hanwha.co.kr

correlation equation of a quadratic model with catalyst concentration and WR had been obtained by the regression analysis of experimental results in a pilot plant.

Key words: Near-critical Hydrolysis, Toluenediisocyanate(TDI), Residue, Waste Recycling, Toluenediamine(TDA)

## 1. 서 론

자동차 내장재, 바닥재, 건축재 및 단열재 등에 널리 사용되고 있는 polyurethane은 isocyanate와 polyol을 원료로 하여 합성되며, 반응물의 종류, 혼합비, 촉매 및 첨가제 등에 따라 다양한 종류의 polyurethane을 제조할 수 있다. TDI(toluenediisocyanate)는 MDI(methylenediphenyl diisocyanate)와 함께 가장 많이 사용되는 polyurethane의 원료로서, Fig. 1과같이 DNT(dinitrotoluene)를 출발 원료로 하여 catalytic hydrogenation, phosgenation 등의 반응과 정제 과정을 거쳐 제조된다. 현재 국내에서는 한국화인케미칼(주), 동양제철화학(주), 한국BASF(주) 등 3개사가 연간 25만 톤 이상 TDI를 생산하고 있다.

TDI 생산 공정에서는 TDI를 정제하는 증류탑 하단에서 고비점의 TDI-tar 폐기물이 발생된다. TDI-tar는 TDI 합성 중 중합반응에 의해 생성되는 고분자 물질이나 기타 분자량이 큰 부반응 물질에 제품인 TDI가 20~30% 정도 포함된 폐기물로서 국내 TDI 제조 공장에서는 진공 증발 설비를 이용해서 TDI-tar에 포함된 TDI를 회수하고 있다. TDI-tar에서 TDI를 회수하면 고체상태의 폐기물인 TDI-residue(TDI-R)가 배출된다(Fig. 1). TDI-R은 TDI를 합성하는 과정에서 중합반응에 의해 생성되는 oligomer들로 알려져 있으며[1], 상온에서 고체이고 용매에도 거의 녹지 않아 재활용하지 못하고 있다. 국내 3개사에서 배출되는 TDI-R은 연간 12,000 톤에 이를 정도로 발생량이 비교적 많지만 적절한 처리기술이 없어서 재활용하지 못하고 매립이나 소각으로 처리하고 있으나, 악취가 심하고 질소 성분이 많아 소각시 질소산화물(NOx)을 생성하므로 탈질 설비가 있는 소각 시설을 설치해야 하는 등 폐기에 어려움이 많다.

TDI-tar를 처리하는 여러 가지 화학적 처리 방법이 특허에 소개되어 있지만, 가장 환경 친화적인 방법은 TDI-tar를 가수분해시켜 TDI의 원료인 TDA(toluene diamine)를 회수하는 공정이라고 할 수 있다. Koch[2]가 고온 가수분해 반응을 이용하여 TDI-tar로부터 TDA를 회수하는 특허를 취득한 이후 가수분해 반응을 이용한 여러 가지 개선된 공정이 꾸준히 소개되어 왔다. 최근에는 초임계수의 반응 특성을 이용한 가수분해 공정 개발 특허들이 발표되었으며[3-6],

일본의 Kobelco사는 Takeda화학(주)와 공동으로 TDI-tar를 초임계수로 가수분해하여 TDA로 재활용하는 공정을 상업화시켰다[6]. 그러나 기존에 상업화된 TDI-tar 가수분해 공정은 공정 내에서 폐기물의 유동성을 유지하기 위해 tar에 20~30% 정도 잔류하는 TDI를 충분히 제거하지 않고 가수 분해하기 때문에 제품인 TDI가 손실된다. 국내 TDI 제조업체들은 TDI-tar에 잔류하는 TDI를 진공 증발기를 이용하여 최대한 회수하기 때문에 TDI 공정에서 발생하는 TDI-R 폐기물은 고체입자 상태이다. 이러한 고체입자들을 기존에 상업화된 기술로는 가수분해할 수 없기 때문에 소각이나 매립으로 처리하고 있다.

근임계수를 이용하여 다양한 고체 폐기물들을 가수분해 할 수 있다는 다수의 연구 결과들이 발표된 바 있다. 대표적으로 고분자인 PET(polyethylene terephthalate)를 가수분해하면 PET의 원료인 ethylene glycol과 terephthalic acid로 분해되는 연구 결과[7-9]들이 발표된 바 있으며, Lee 등[10]은 cellulose를 근임계수로 가수분해한 결과 아임계 영역에서 압력의 영향은 없으며 초임계수 영역에서는 열분해가 증가한다고 발표하였다. 또한 Shanableh[11]는 하수처리장에서 발생하는 슬러지 폐기물을 가수분해하여 유기물을 제거하거나 재활용 가능한 수용성 유기물로 전환할 수 있다는 결과도 발표한 바 있다. 이러한 연구결과들에서 볼 때 근임계수 또는 초임계수는 활발한 가수분해 능력을 보유하고 있기 때문에 고형 폐기물을 분해하는데 유용한 반응 용매로 활용 가능한 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 국내 TDI 공정에서 발생하는 고체 TDI-R을 반응성이 좋은 근임계수로 가수분해하여 TDA를 재활용하는 최적조건을 도출하였다. TDI-R 입자들을 효율적으로 가수분해하기 위해 습식 분쇄기로 분쇄하여 슬러리를 제조하였고, 실험실 규모의 batch 반응기와 pilot plant에서 가수분해 실험을 실시하여 공정 변수에 따라 TDI-R이 TDA로 전환되는 수율 변화를 검토하였다. 통계적 실험계획법을 이용하여 TDA 수율에 미치는 주요 공정 변수를 도출하였으며, 중심합성계획법을 이용한 pilot plant 실험을 통해 TDA 수율을 최적화할 수 있는 상관식을 도출하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. TDI-R 특성 분석

TDI-R은 상온에서 딱딱한 고체 입자이며, methanol, acetone, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran(THF) 등과 같은 유기 용매에 녹지 않는다. 따라서 GC(gas chromatograph)나 HPLC(high performance liquid chromatograph) 같은 분석장비로 조성을 규명하는 것은 불가능하였다. 간접적으로 TDI-R의 성분 구성을 파악하기 위해 원소 분석과 더불어 TGA(thermogravimetric analysis)를 이용한 열 중량 분석을 하였다. TGA 분석은 TA Instrument사(미국)의 Thermal Analyzer(Model No. 2950)를 이용하였으며, 원소 분석은 FISONs사(이탈리아)의 원소분석기(Model No. EA1108)를 사용하였다.

가수분해 반응을 마친 반응액의 성상은 물에 가수분해 생성물인 TDA와 일부 미반응 tar들이 현탁 되어 있는 불균일한 상태이다. 시

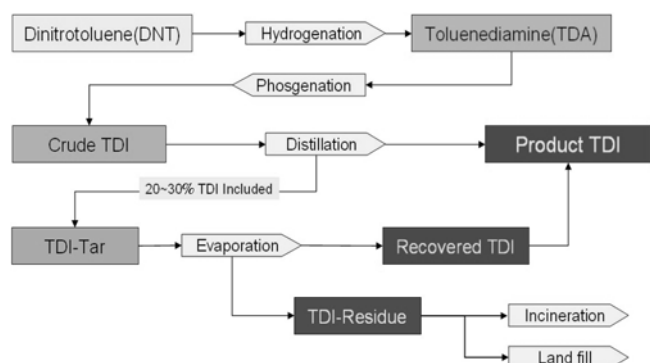


Fig. 1. Block diagram of TDI process.

료가 불균일하면 TDA 정량분석에 오류가 발생되기 때문에 시료를 유기용매(THF)와 혼합하여 균일상으로 만든 다음 정량분석 하였다. 유기용매와 혼합한 경우 알칼리 촉매 농도에 따라 간혹 층 분리 되는 경우도 있었으며, 이 경우엔 유기물 층과 물 층을 따로 취하여 각 층에 포함된 TDA 농도를 정량분석 하였다. TDA 농도는 GC/MSD (model HP-5972)와 HPLC(Model HP-1090)를 이용하여 정량분석 하였다.

## 2-2. Batch 반응 실험

TDI-R을 가수분해하여 TDA로 전환하는데 있어 수율에 영향을 주는 주요 인자를 도출하는 실험은 batch 반응기(Fig. 2)를 이용하여 실시하였다. Batch 반응기는 pitched blade형 교반기와 내부에 냉각 코일이 설치되어 있으며 반응기 용량은 300 ml, 재질은 Hastelloy C-276이고 Autoclave Engineers사(model AE201C-1383)에서 제작 되었다.

TDI-R 입자들을 ball mill로 분쇄한 후 100 µm 이하의 입자 20 g 을 알칼리 촉매와 물을 혼합하여 슬러리로 만들어 계량한 후 batch 반응기에 투입하였다. 반응기의 볼트를 체결하고 질소로 반응기 내부를 치환시킨 후 반응기에 연결된 모든 valve를 닫아 외부와 차단시켰다. 교반기 회전 속도를 370 rpm으로 유지하면서 반응기 외벽에 설치된 전기 heater를 가동시켜 반응온도까지 승온시킨 후 반응기 온도가 원하는 값에 도달되면 반응 시간 동안 동일 온도를 유지하면서 반응시켰다. Batch 반응기의 압력은 반응물의 온도가 상승하면서 발생하는 혼합물의 포화 수증기압을 유지하면서 실험하였다. 슬러리에 TDI-R, 물, 촉매 등 반응에 필요한 원료가 모두 포함되어 있기 때문에 반응 온도에 도달하기 전에 가수분해 반응은 이미 시작되었을 것으로 추정되었다. 따라서 반응 온도는 정확하게 반응을 시작한 온도가 아니라 온도 상승 후 일정하게 유지한 반응기 온도를 의미하며, 온도에 따른 상대적인 영향을 보기 위하여 인자로 선정하여 실험을 실시하였다.

반응이 종료되면 냉각수를 냉각 코일에 빠르게 주입하여 반응물을 냉각시켰고, 온도가 50 °C 이하로 냉각되면 valve를 열어 압력을 완전히 낮춘 후 반응기 뚜껑을 열고 반응물을 회수하였다. 온도가

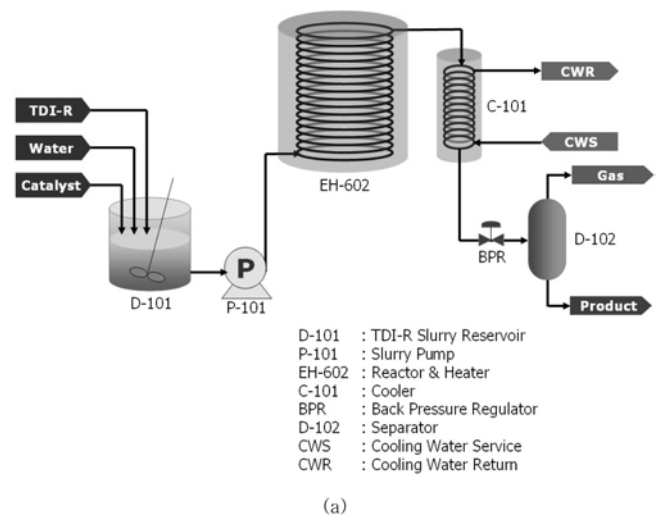
떨어지면 반응기 바닥과 기벽에 tar 성분이 잔류할 수 있는데, 유기용매로 깨끗이 세척하여 모두 회수하였다. 회수한 시료의 중량을 측정하고, HPLC를 이용하여 시료에 포함된 2,4-TDA, 2,6-TDA 농도를 측정해서 시료의 중량과 TDA 농도를 곱하여 생성된 TDA 중량을 계산하였고, 초기에 투입한 TDI-R 중량 대비 회수된 TDA 중량을 계산하여 (1)식과 같이 TDA 수율(Yield)을 구하였다.

$$\text{TDA Yield(\%)} = \frac{\text{Weight of Produced TDA}}{\text{Weight of TDI-R}} \times 100 \quad (1)$$

## 2-3. Pilot Plant Test

Fig. 3에 본 근임계수 가수분해(near critical hydrolysis, NCH) pilot plant의 개념도와 사진을 게재하였다. NCH pilot plant는 TDI-R 슬러리를 혼합할 수 있는 혼합조(D-101), 슬러리를 고압으로 주입할 수 있는 hose diaphragm piston pump(P-101, Feluwa Pumpen GmbH, model CE0035), 관형 반응기와 가열기(EH-602), 냉각기(C-101) 및 감압 장치(back pressure regulator, BPR)로 구성되어 있다.

Batch 반응기를 이용한 실험과 동일하게 TDI-R을 ball mill을 이용하여 100 µm 이하의 크기로 분쇄한 후 촉매로 사용하는 NaOH 수용액과 혼합하여 TDI-R 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 혼합



(a)



(b)

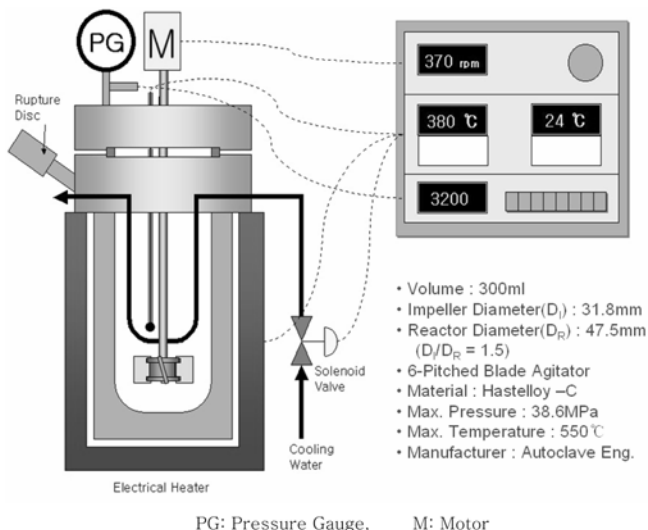


Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor.

Fig. 3. (a) Schematic diagram and (b) photograph of NCH pilot plant.

조(D-101)에 넣고 슬러리 입자가 침강하지 않도록 계속 제어하였다.

Pilot plant 반응기에 슬러리를 주입하기 전에 물을 주입하면서 BPR을 조절하여 압력을 상승시키고, 반응기 가열기(EH-602)를 가동하여 반응기 출구 온도를 원하는 온도까지 상승시켰다. BPR의 온도가 100 °C 이하로 낮아지면 반응물이 굳게 되어 적절히 배출되지 못하기 때문에 냉각기 출구 온도를 100 °C 이상으로 유지될 수 있도록 냉각수의 온도를 제어하였다. 온도, 압력이 만족되면 물 주입을 중단하고 TDI-R 슬러리를 공급하면서 가수분해 반응을 실시하였다. 가수분해반응을 마친 반응물을 100 °C 정도로 냉각시킨 후 BPR로 해압한 후 반응물을 회수하였다. TDI-R Slurry의 공급유량은 50 kg/hr 이었으며, 반응기에서의 평균체류 시간은 2분으로 조정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. TDI-R 특성 분석

Gagnon과 Bananto[1]는 TDI-R의 주된 성분은 요소결합으로 이루어진 TDI의 oligomer이며 구조식과 가수분해 반응 모델을 Fig. 4와 같이 제시하였다. 반응 모델에 따르면 TDI-R이 가수분해 되면 요소결합이 분해되어 TDA가 생성되면서 부산물로 이산화탄소가 발생된다. Gagnon과 Bananto[1]의 연구결과와 TDI-R을 원소 분석한 결과(Table 1)를 비교하여 TDI-R의 평균분자량과 분자식을 추정하면  $C_{47}H_{37}N_{12}O_4$ 로, 평균분자량은 833 kg/kmol로 계산되었다. 이 결과와 Fig. 4를 비교하면 TDI-R은 평균적으로 TDI 6개 분자( $n=5$ )가 요소결합된 hexamer( $C_{47}H_{50}N_{12}O_5$ )와 유사한 것으로 파악되었다.

TDI-R을 질소 분위기에서 승온 속도를 10 °C/min로 900 °C까지 상승시키면서 중량 변화를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. TDI-R은 400~600 °C 사이에서 가장 활발히 중량 감소가 발생하지만 유기물이면서도 열분해 되거나 증발되는 물질이 상당히 적은 특성을 보인다. 즉, 온도를 900 °C까지 상승시켜도 최종적으로 잔류하는 질량이 68.9%로 측정되는 것으로 보아 TDI-R은 단순한 열분해로는 쉽게 분해되지 않으며 탄화되는 특징이 있음을 알 수 있다.

#### 3-2. 주요인자 검출 실험

TDI-R을 가수분해하여 TDA를 제조하는 공정의 주요 공정 변수들을 선별하고 각 변수의 영향을 정량적으로 파악하기 위해 실험계획법을 사용하여 주요인자 검출실험(screening test)을 실시하였다. 실험은 batch 반응기를 이용하였으며, 실험계획법으로는 5인자 2수

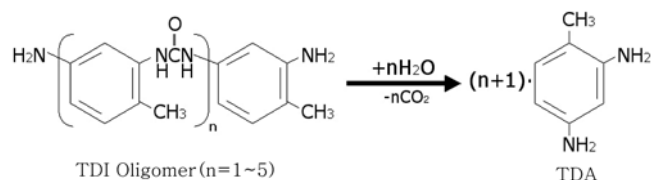


Fig. 4. Hydrolysis reaction scheme of TDI residue.

Table 1. Elemental components of TDI-R

Element		C	H	N	O
Fraction	wt%	68.0	4.4	20.0	7.6
	mol%	47.3	36.7	11.9	4.0

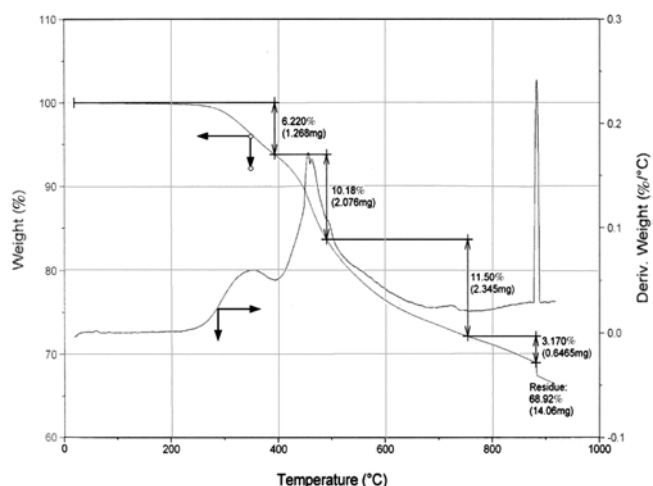


Fig. 5. TGA analysis result of TDI-R.

Table 2. Experimental conditions of screening test

Design of Experiment	1/2 Fractional Factorial Design(5-factors, 2-level)
Number of Experiments	16
KPIV (Key Process Input Variable)	Temperature(Temp) : 300 °C/400 °C Reaction time(Time) : 5 min / 60 min Catalyst type(Type) : NaOH / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Catalyst concentration(Conc) : 3 wt%/15 wt% Weight ratio of water to TDI-R(WR) : 3 / 7
KPOV (Key Process Output Variable)	TDA Yield(%)
Reaction Condition	Weight of TDI-R : 20 g Agitation speed : 360 rpm Particle size of TDI-R < 100 μm

준 1/2 부분요인 설계법(fractional factorial design)을 사용하여 총 16회 실험을 실시하였다. 인자로는 가수분해 반응에 영향을 줄 수 있을 것으로 예상되는 반응온도(Temp), 반응시간(Time), 촉매 종류(Type) 및 농도(Conc), 물과 TDI-R의 중량비(WR) 등을 선정하였으며, 각 인자들의 수준(level)과 상세한 반응 조건은 Table 2에 나타내었고, 실험 결과는 Table 3에 정리하였다.

실험 결과를 통계적으로 해석하기 위해 TDA 수율에 대한 정규성(normality) 검증을 실시하였다. Anderson-Darling 기법으로 Table 3의 TDA 수율의 정규성을 검증한 결과 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 정규성이 매우 우수하게 나타났다. TDA 수율 결과가 정규성이 있는 것으로 확인됨에 따라 분산분석(analysis of variance)을 실시하였다. TDA 수율에 대한 분산분석 결과를 Table 4에 요약하였다. 분산분석을 통해 주요 인자들의 유효성을 검토한 결과 p-value가 0.05보다 작은 반응온도(Temp), 촉매농도(Conc), 물 중량비(WR), 촉매종류(Type) 등이 통계적으로 유의한 인자로 확인되었으며, 유의한 교호작용(interaction effect)은 Temp와 Conc, Temp와 WR, Time과 Type 등으로 확인되었다.

분산분석을 통해 확인한 주요 인자들의 TDA 수율에 대한 영향을 Fig. 7에 나타내었다. TDA 수율에 가장 크게 영향을 주는 인자는 Temp이며, 다음으로 Conc, WR, Type 등의 영향이 큰 것을 알 수 있다. 각 유효 인자들 중에서 Temp, Conc, Time 등은 증가할수록 TDA 수율이 감소하고, WR이 증가하면 TDA 수율도 증가하는

Table 3. Experimental conditions and results of screening tests using fractional factorial design

Run Order	Experimental Condition					TDA Yield (wt%)
	Temp (°C)	WR (–)	Time (min)	Conc (wt%)	Type	
1	300	7	60	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	63.0
2	400	3	5	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46.8
3	300	3	5	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48.7
4	400	3	60	15	NaOH	42.9
5	300	3	60	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54.8
6	300	3	5	15	NaOH	58.3
7	400	3	5	3	NaOH	60.1
8	400	7	60	3	NaOH	51.0
9	300	3	60	3	NaOH	55.0
10	300	7	5	3	NaOH	66.4
11	400	3	60	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	51.0
12	300	7	5	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	57.6
13	400	7	5	15	NaOH	48.0
14	400	7	60	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46.3
15	300	7	60	15	NaOH	59.7
16	400	7	5	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	51.6

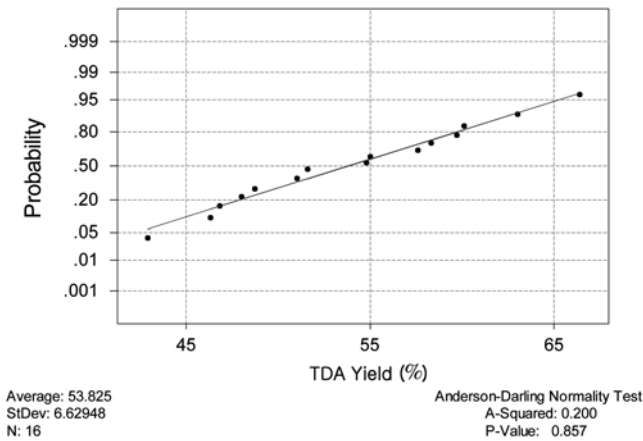


Fig. 6. Normality analysis result of TDA yield from screening test by Anderson-Darling method.

것을 알 수 있다. 이와 같이 반응온도, 촉매 농도, 반응 시간에 따라 TDA 수율이 감소하는 것은 생성된 TDA가 dealkylation 반응에 의

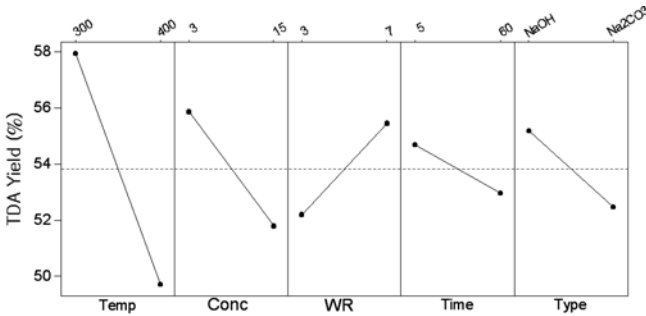


Fig. 7. Main effects plot of screening test for TDA yield.

해 m-phenylenediamine(PDA)으로 전환되는 부반응[12]이 진행되기 때문인 것으로 추정된다. 주요 인자인 Temp, WR, Time 변화에 따라 부반응으로 생성되는 PDA 수율 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7과 8을 함께 비교하여 검토하면 Temp, WR, Time 변화에 따라 TDA 수율과 PDA 수율이 반대 경향을 보이는 것을 알 수 있고, 이러한 결과를 통해 반응온도가 높거나 체류시간이 길면 dealkylation

Table 4. Result of ANOVA(analysis of variance) for TDA yield of screening test

Term	Effect	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant		53.825	0.4556	118.13	0.000
Temp	-8.225	-4.113	0.4556	-9.03	0.000
Conc	-4.050	-2.025	0.4556	-4.44	0.007
WR	3.250	1.625	0.4556	3.57	0.016
Time	-1.725	-0.863	0.4556	-1.89	0.117
Type	-2.700	-1.350	0.4556	-2.96	0.031
Temp*Conc	-3.375	-1.687	0.4556	-3.70	0.014
Temp*WR	-4.225	-2.113	0.4556	-4.64	0.006
Temp*Time	-2.100	-1.050	0.4556	-2.30	0.069
Conc*Type	1.850	0.925	0.4556	2.03	0.098
Time*Type	4.325	2.163	0.4556	4.75	0.005

SE Coeff. : standard error of coefficient, T : value of t-distribution, P : p-value

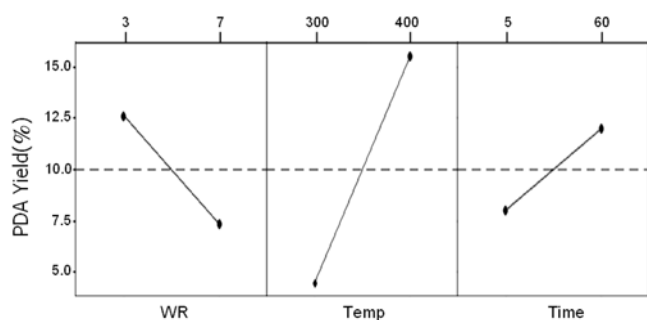


Fig. 8. Main effects plot of screening test for PDA yield.

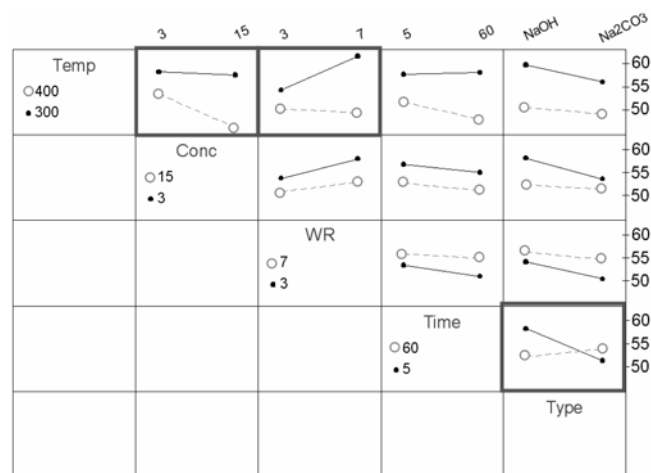


Fig. 9. Interaction effects plot of screening test for TDA yield.

반응에 의해 PDA 생성이 촉진되기 때문에 TDA 수율이 감소되는 것으로 추정된다. 아임계 영역에서 가수분해가 활발히 진행되는 결과는 Lee 등[10]이 cellulose를 가수분해한 연구 결과에서도 유사한 것을 알 수 있다. 또한 Lee 등[10]은 초임계 영역에서 가수분해보다 열분해 반응이 증가한다고 발표하였으며, 본 연구에서 TDA가 열분해 되어 PDA로 전환되는 결과와 유사한 경향인 것을 알 수 있다.

각 인자들의 교호작용을 Fig. 9에 나타내었다. 인자들의 교호작용은 분산분석 결과인 Table 4에서도 알 수 있듯이, Temp\*Conc, Temp\*WR, Time\*Type 등의 p-value가 0.05보다 작으므로 유효하며, 상세한 영향을 Fig. 9에서 확인할 수 있다. 수율에 대한 Temp의 효과는 Conc 또는 WR의 수준에 따라 달라지며, 촉매 종류(Type)에 따라 Time의 영향력도 차이가 나타난다. Temp와 Conc의 교호작용을 살펴보면, Temp가 낮을 때(300 °C)는 Conc 영향이 거의 없으면서도 수율이 높지만 Temp가 높을 때(400 °C)는 Conc가 증가할수록 수율이 감소되는 경향을 보인다. 이러한 현상으로 볼 때 반응 온도가 높고, 촉매 농도가 높은 경우 TDA의 dealkylation 반응이 촉진되는 것으로 추정된다.

Temp와 WR의 교호작용을 살펴보면, 아임계 영역(300 °C)에서는 WR의 증가에 따른 수율 증가가 명확하게 나타나지만, 초임계수 영역(400 °C)에서는 WR의 영향이 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타나는 원인은 초임계수 상태에서는 유기물과 물이 균일한 상태로 존재하기 때문에 가수분해 반응에 물의 농도가

영향을 미치지 않지만, 불균일 상태인 아임계 영역(300 °C)에서는 물에 대한 유기물 용해도가 떨어지기 때문에 물의 농도가 증가할수록 물과 TDI-R과의 접촉 효과가 증대되어 가수분해 효율이 증가하기 때문인 것으로 추정된다.

Time과 Type의 교호작용에서는, NaOH 촉매를 사용한 경우엔 반응시간이 짧을수록 수율이 높았지만, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 촉매를 사용한 경우엔 오히려 반응시간이 길어야 TDA 수율이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 강한 염기성을 띄는 경우(NaOH)에는 가수분해 반응이 활발하기 때문에 짧은 시간에 충분히 진행되지만 상대적으로 염기성이 약한 경우(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)에는 가수분해 반응 속도가 상대적으로 작기 때문에 반응 시간이 많이 필요한 것으로 생각된다.

### 3-3. Pilot Plant를 이용한 최적화

#### 3-3-1. 최적화 대상 인자 및 범위 선정

Batch 반응기를 이용한 screening test를 통하여 반응온도, 촉매 농도, 물 농도, 촉매 종류 등이 TDA 수율에 영향을 주는 주요한 인자로 확인되었지만 상업공정으로 개발하기 위해서는 경제성, 상업화 설비 제작 및 운영 편의성 등을 고려하여 운전 변수를 선정하여야 한다.

상업 공정으로 개발하는데 가장 큰 고려사항인 반응기 형태는 batch 반응 실험을 통해 체류시간이 길면 생성된 TDA가 PDA로 분해되는 반응이 있음을 확인하였기에 back mixing이 적은 반응기 체류시간 분포가 좁은 관형반응기를 선정하였으며, 별도의 예열기를 설치하지 않고 반응기를 직접 가열하여 반응기 온도를 조절하도록 하였다.

주요 인자 중에서 반응 온도를 고려하면, 실제 상업적인 공정이나 pilot plant에서 연속적으로 TDI-R 슬러리를 주입하면서 일정한 온도에서 가수분해 반응시키는 것이 scale-up에 비 효율적인 것으로 판단되었다. 반응 원료인 TDI-R 입자와 물은 슬러리 상태로 혼합되어 있기 때문에 가열하는 과정에서 반응이 시작된다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 pilot plant는 반응기 외부에 heater를 설치하여 관형반응기를 직접 가열하기 때문에 별도의 예열기가 없는 간편한 공정으로 설계되었지만 반응기가 전체적으로 균일한 온도로 유지되는 것은 아니다. 관형 반응기는 전체 영역이 균일한 온도로 유지되는 것이 아니라 반응 진행 정도와 외부로부터의 가열 또는 냉각 정도에 따라 온도 분포를 가지기 때문에 반응온도를 일정하게 유지하는 것이 매우 곤란하다. 따라서 반응 온도를 최적화 대상으로 정하지 않았고 주요 인자 도출 실험 결과 수율이 높았던 300 °C 주변에서 수율 변화를 확인한 후 반응기 출구 온도를 일정하게 하였다.

Pilot plant 실험 전에 관형반응기의 온도 조절 범위를 확인하기 위해 batch 반응기에서 TDA 수율에 대한 온도의 영향을 파악하였다. Table 5에서 볼 수 있듯이 다른 변수들을 고정시킨 후 온도를 260 °C에서 320 °C까지 변화시키면서 실험을 실시한 결과 280 °C

Table 5. Effect of temperature on TDA yield in batch tests

Experimental Condition					TDA
WR(-)	Time(min)	Conc(wt%)	Type	Temp(°C)	Yield(%)
7	5	3	NaOH	260	48.7
				280	62.4
				300	66.0
				320	65.5

Table 6. Effect of catalyst concentration(Conc) on TDA yield in batch tests

Experimental Condition					TDA
WR(-)	Time(min)	Temp(°C)	Type	Conc(wt%)	Yield(%)
4	30	280	NaOH	0.0	46.0
				0.6	53.5
				1.2	61.7

이상에서는 온도 증가에 따른 수율 증가가 크지 않은 것을 알 수 있었다. 따라서 screening test와 온도 영향 확인 실험을 통해 TDA 수율이 300 °C에서 높게 나타났으므로 관형반응기에서 배출되는 반응물의 온도를 320 °C가 되도록 유지해서 반응기를 통과하는 동안 가수분해가 충분히 진행되도록 하였다.

촉매 종류(Type)는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 NaOH를 선택하는 것이 바람직한 것으로 파악되었다. 주요인자들의 교호작용을 살펴보면 대부분의 경우에 NaOH를 촉매로 사용할 때 TDA 수율이 높았다. 특히 반응 온도를 300 °C 정도로 유지하는 경우에는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  보다 NaOH를 촉매로 사용하는 것이 TDA 수율을 증대시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 그러나 NaOH를 촉매로 사용하는 경우 슬러리의 pH가 너무 높아지기 때문에 장치 부식이 우려되었다. 따라서 TDA 수율 저하가 크지 않은 한도에서 가능한 촉매 농도(Conc)를 낮게 운전하는 것이 바람직하므로 촉매 농도를 낮출 수 있는 운전 범위를 파악하기 위한 예비 실험을 batch 반응기에서 실시하였다(Table 6). 주요인자 도출실험에서는 촉매 농도를 3, 15 wt%로 높게 하였으나 NaOH는 강 알칼리 성분이므로 촉매 농도를 낮출 수 있을 것으로 판단되어 0, 0.6, 1.2%로 증가시키며 TDA 수율을 측정하였다. 측정 결과 NaOH를 1.2 wt% 정도 첨가하면 TDA 수율이 60% 이상 측정됨을 확인할 수 있어 Conc의 중심값(center point, CP)을 1.2로 선정하였다.

TDI-R의 가수분해 반응에 있어서 실제로 반응에 참여하는 물의 양은 TDI-R 중량의 10%(WR=0.1) 정도에 불과할 정도로 매우 적다. 그렇지만 주요 인자 도출실험에서 물과 TDI-R의 중량비(WR)를 3에서 7까지 매우 높게 유지했음에도 불구하고 TDA 수율에 대한 WR의 영향은 비교적 크게 나타났고(Fig. 7), WR이 증가할수록 수율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인은 이암계 영역에서 유기물인 TDI-R의 용해도가 낮기 때문에 물 함량이 많아야 TDI-R과 물이 균일하게 되어 반응효율이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 물 함량이 증가하면 반응 후 TDA를 회수하는 과정에서 다량의 물을 모두 증발시켜야 하기 때문에 에너지가 많이 소비되는 문제가 있다. WR을 3에서 7로 변경한 경우 Table 3과 Fig. 7

에서 볼 수 있듯이 TDA 수율의 평균값은 3.3% P 증가하였다. 그렇지만 TDI-R 1 kg을 분해하는데 사용된 물을 모두 증발시키기 위해서 필요한 열량은 WR이 3일 때 3,522.5 kJ에서 7일 때 8,851.4 kJ로 증가하여 에너지 사용량이 2.5배 증가되는 것으로 계산되었다. 따라서 경제적으로 TDI-R을 가수분해하기 위해서는 TDA 수율이 약간 감소하더라도 WR을 가능한 작게 하는 것이 바람직한 것으로 파악되었다. 그러나 물 함량이 너무 작을 경우에는 반응 효율도 떨어지지만 더 큰 문제는 슬러리 농도가 너무 높아 고압 pump로 주입이 불가능해지며 반응기 내부에 유기물이 쌓이면서 탄화물을 형성할 수 있는 문제가 있고, 반응 후 압력을 낮추는 과정에서 압력 조절 장치의 오작동을 발생시킬 수 있게 된다. 이러한 문제를 고려하여 WR의 중심 값을 2.5로 정하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 상업 공정으로 scale-up 시키면서 발생되는 제약 조건과 경제성을 고려하여 주요 인자 중에서 Temp와 Type을 제외하고 최적 조건을 도출 할 공정변수(KPIV, key process input variable)로 WR과 Conc를 선정하였으며 관심영역을 Table 7과 같이 결정하였다.

### 3-3-2. 최적화 실험 결과

통계적인 최적화 기법으로는 KPOV인 TDA 수율과 KPIV인 WR, Conc 간의 정량적인 상관관계를 규명하는데 매우 효과적인 반응표면분석법(response surface analysis)을 적용하였으며, 반응표면분석법 사용시 적용 가능한 실험계획법인 중심합성계획법(central composite design)을 사용하여 최적화 실험을 실시하였다. 최적화 실험 조건과 결과는 Table 8과 같다.

최적화 실험 결과를 반응표면분석법으로 분석하기에 앞서 측정된 TDA 수율 값의 정규성(normality) 분석을 실시하였으며 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 총 13회의 최적화 실험을 통해 측정된 TDA 수율은 p-value가 0.05보다 큰 0.147로 계산되어 통계적으로 정규분포를 따른다고 할 수 있으며 통계적인 해석이 의미가 있음을 의미한다. 또한 중심조건(0,0)에서 이루어진 5번의 반복 실험 결과(Table 8)들의 표준편차는 0.915로 매우 양호하였으며, 이는 pilot plant 실험 결과가 재현성이 우수한 것임을 의미한다.

실험을 통해 측정된 TDA 수율을 KPIV들로 회귀분석을 실시하였다. 회귀분석 결과는 Table 9에 요약하였고, TDA 수율과 두 변수 간의 상관 관계를 (2)식과 같은 2차 식으로 표현할 수 있었다.

$$\begin{aligned} \text{TDA Yield}(\%) = & 62.160 + 3.518X + 0.464Y + 0.714X^2 \\ & + 2.036Y^2 + 2.225XY \end{aligned} \quad (2)$$

X: coded Conc(-1.414~1.414), Y: coded WR(-1.414~1.414)

Table 7. Design of experiment and analysis method of optimization for TDA yield

KPIV	WR	2.0~3.0 (CP : 2.5)				
	Conc	0.49~1.91wt% (CP : 1.2 wt%)				
DOE	2 Factor - 5 Level Central Composite Design (alpha = 1.414)					
Level of KPIV	Level (Coded)	-1.414	-1	0 (CP)	+1	+1.414
	WR	2.0	2.15	2.5	2.85	3.0
	Conc (wt%)	0.49	0.7	1.2	1.7	1.91
Experimental Number	13 (duplicate 5 times at CP)					
Analysis Method	Response Surface Analysis					

DOE : Design of experiment, CP : Center point

Table 8. Experimental condition and results of optimization for TDA yield with pilot plant

Run order	Standard order	KPIV (coded)		KPIV (real value)		TDA yield(%)
		Conc	WR	Conc	WR	
1	8	0	1.414	1.20	3.00	59.3
2	6	1.414	0	1.91	2.50	71.6
3	10	0	0	1.20	2.50	63.6
4	3	-1	+1	0.70	2.85	56.6
5	11	0	0	1.20	2.50	61.1
6	9	0	0	1.20	2.50	61.9
7	4	+1	+1	1.70	2.85	64.8
8	2	+1	-1	1.70	2.15	59.1
9	13	0	0	1.20	2.50	62.3
10	5	-1.414	0	0.49	2.50	57.9
11	1	-1	-1	0.70	2.15	59.9
12	12	0	0	1.20	2.50	61.9
13	7	0	-1.414	1.20	2.00	58.3

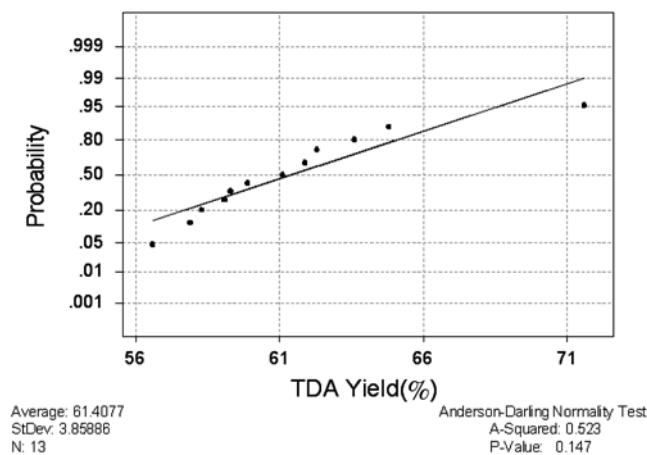


Fig. 10. Normality analysis result of TDA yield from pilot plant test by Anderson-Darling method.

Table 9. Results of regression analysis for TDA yield with quadratic model

Term	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant	62.160	0.9121	68.149	0.000
Conc	3.518	0.7211	4.879	0.002
WR	0.464	0.7211	0.644	0.540
Conc*Conc	0.714	0.7733	0.923	0.387
WR*WR	-2.036	0.7733	-2.633	0.034
Conc*WR	2.225	1.0198	2.182	0.065
S = 2.040		R-Sq = 84.3%		R-Sq(adj) = 73.1%

S : standard deviation, R-Sq : coefficient of determination,  $r^2$ 

또한 (2)식을 이용하여 Conc와 WR 변화에 대한 TDA 수율을 3 차원 그래프로 나타내면 Fig. 11과 같이 된다. TDA 수율은 Conc가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있고, WR에 대해서는 Conc가 작을 때는 중심조건(WR=2.5) 이하에서 수율이 최대값을 가지며 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보여준다. 특히 Conc가 작을 때 (0.49 wt%)에는 WR 증가에 따라 수율이 최대값을 보이는 경향이

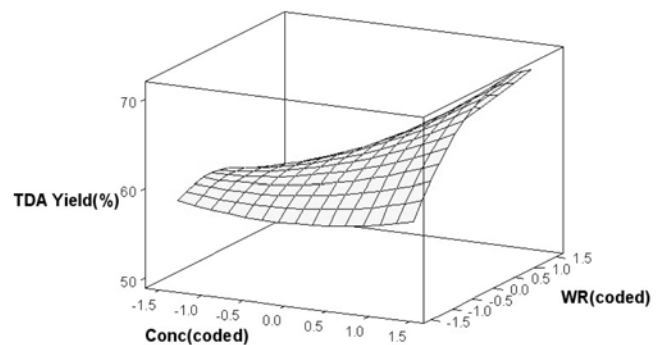


Fig. 11. Three dimensional surface plot for TDA yield from pilot plant test.

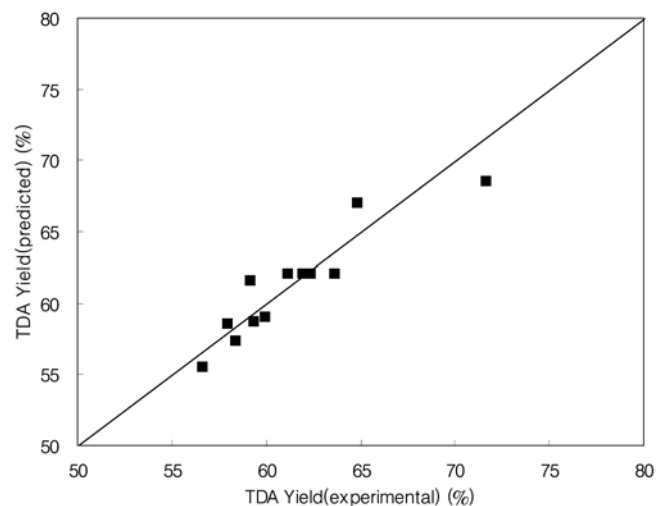


Fig. 12. Parity plot of regression equation for TDA yield.

더 뚜렷하며, WR이 2.5를 초과하면 급격히 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 Conc가 증가하면 수율 최대값을 보이는 WR이 점차 증가하며 Conc가 큰 조건(1.91 wt%)에서는 WR이 증가함에 따라 수율은 증가하는 것을 알 수 있다.



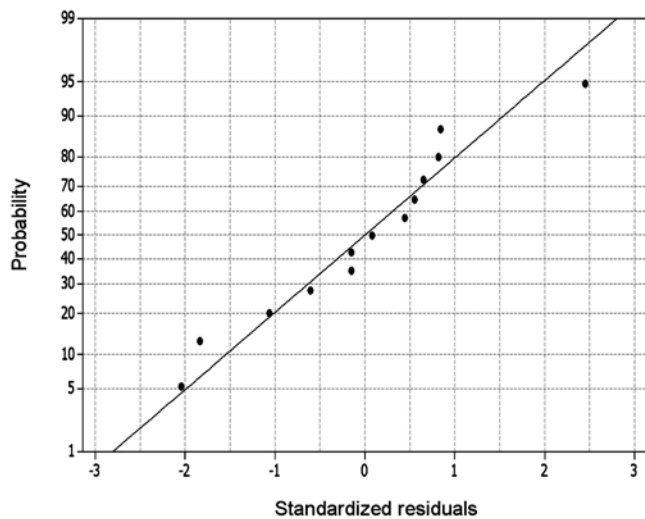


Fig. 13. Normal plot of standardized residuals from regression analysis for TDA yield.

(2)식으로 예측한 결과와 실험 결과를 비교하여 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 최적화 실험을 통해 얻은 (2)식이 TDA 수율을 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 (2)식이 실험 결과를 잘 표현하는가를 통계적으로 확인하기 위해서 (2)식으로 예측한 결과와 실험 결과의 표준화잔차(standardized residuals)의 정규성(normality) 검증을 실시하였다. Fig. 13에 표준화잔차의 정규도(Normal plot)를 나타내었으며, 정규성을 Anderson-Darling 법에 의해 검증한 결과 p-value가 0.502로 계산되어 정규성이 우수한 것으로 파악되어 (2)식이 실험 결과를 잘 표현하고 있음을 통계적으로도 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

TDI-R은 원소분석 결과 평균 분자량이 833 kg/kmol이며, TDI 분자가 6개 중합된 oligomer로 추정되었으며, 열 분석 결과 잔류물이 68.9%로 쉽게 열 분해되지 않고 탄화되는 물질로 확인되었다.

TDA 수율에 영향을 미치는 공정변수로는 반응온도, 촉매 종류 및 농도, 물과 TDI-R의 중량비(WR) 등이 유효한 것으로 파악되었다. 반응 온도와 촉매 농도가 증가할수록 TDA 수율은 감소하였고, WR이 증가할수록 수율은 증가하였으며, 촉매로는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 보다 NaOH를 사용할 때 수율이 증대되었다.

주요 인자들의 교호작용으로는 촉매농도와 반응온도, WR과 반응온도, 촉매 종류와 반응시간 등이 유효하였다. 아임계 온도인 300 °C에서는 촉매 농도 영향이 작지만 초임계수 온도인 400 °C에서는 촉매 농도가 증가할수록 수율이 감소하였다. 반면 300 °C에서 WR이 증가하면 수율이 증가하지만 400 °C에서는 영향이 나타나지 않았다. 촉매로 NaOH를 사용할 경우 반응시간이 짧을 때 수율이 높았고,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하는 경우에는 반응시간에 대한 영향이 작았다.

Pilot plant를 이용하여 scale-up에 필요한 공정 변수의 최적화 실험을 실시하였다. 촉매 농도에 따라 수율은 증가하며, 촉매 농도가 낮을 때는 WR이 2.5 이하에서 수율이 최대값을 보인 후 WR이 증가함에 따라 수율이 감소하지만 촉매 농도가 증가하면서 최대값을 보이는 WR이 증가하는 경향을 보였다. 실험 결과를 회귀 분석하였으며 TDA 수율을 예측할 수 있도록 촉매 농도와 WR이 변수인 2차 식으로 상관식을 도출하였다.

#### 감 사

본 연구는 국방부에서 지원하는 민군겸용기술개발사업(과제번호 02-DU-EB-01)의 일환으로 추진되었습니다. 본 연구 추진에 도움을 주신 국방부, 민군겸용기술센터 및 국방과학연구소에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Gagnon, S. D. and Bananto, S. A., "Recovery of Products from Toluenedi Isocyanate Residues," U.S. Patent No. 5,902,459(1999).
- Koch, H. J., "Recovery of Amines," U.S. Patent No. 3,128,310(1964).
- Michio, I. and Shinji, O., "Decomposition of Solid Residue," *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP2000-136264(2000).
- Treybig, D. S., Hock, K. J., Kent, V. A. and Dai, S. A., "A Process for Recovering Toluene Diaamine from Toluene Diisocyanate Distillation Residues," PCT Patent No. WO 00/68180(2000).
- Kim, Y. C., Lee, S. B., Yook, S. H., Choi, I. Y. and Lim, Y. M., "A Process for Toluene Diamine Recovery," *Korea Patent No.* 10-0383217(2003).
- Nagase, Y. and Fukuzato, R., "Method of and Apparatus for Decomposing Wastes," U.S. Patent No. 6,255,529(2001).
- Yuk, H. M., Park, J. H., Park, S. and Lee, C. H., "Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate(PET) Under Subcritical and Supercritical Water Using Batch System," *Hwahak Konghak*, **41**(2), 249-255(2003).
- Nagase, Y. and Yamagata, M., "Development of a Chemical Recycling Process for Waste Plastics Using Supercritical Water," *Kobelco Technology Review*, **22**, 11-14(1999).
- Sato, O., Arai, K. and Shirai, M., "Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Using Water at High Temperature: Effect of Proton on low Ethylene Glycol Yield," *Catalysis Today*, **111**, 297-301(2006).
- Lee, W. Y., Park, S. D. and Yeo, S. D., "Hydrolysis of Cellulose Under Subcritical and Supercritical Water Using Continuous Flow System," *Hwahak Konghak*, **39**(2), 257-263(2001).
- Shanableh, A., "Production of Useful Organic Matter from Sludge Using Hydrothermal Treatment," *Wat. Res.*, **34**(3), 945-951(2000).
- Nordquist, A. F. and Pierantiozzi, R., "Process for the Disproportionation of Alkylated Aromatic Primary Amines," U.S. Patent No. 4,935,545(1990).