

알파술폰화 고급지방산 메틸 에스테르의 공업적 합성

*김진현·최성욱·윤영균·남기대†

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1998년 3월 30일 접수, 1998년 5월 28일 채택)

Industrial Synthesis for α -Sulfonation of Fatty Acid Methyl Ester

Jin-Hyun Kim, Seung-Ok Choi, Young-Kyun Yun, and Ki-Dae Nam†

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Chungbuk 361-763, Korea
(Received March 30, 1998; accepted May 28, 1998)

요약: 소수성부의 탄소수가 12~18인 고급지방산의 알파술폰화반응은 고급지방산 메틸에스테르와 SO₃의 몰비가 1:1.3이고, 반응온도는 70~90 °C 범위에서 불활성 기체와 SO₃의 혼합된 기상술폰화 반응에서 97% 이상 높은 수율로 알파술폰화 생성물을 얻었다. 파이롯 제조공정에서 탈색 및 중화 공정에 있어서 공업적 합성공정의 조건을 밝히므로서 공업적 제조 이용에 참고가 되도록 하였다.

Abstract: α -sulfonated fatty acid methyl esters [C_mH_{2m-1}CH(SO₃Na)COOC_nH_{2n-1}], where hydrophobic group has carbon number of 12~18, were prepared by sulfonation of fatty acid methylester. The mole ratio of SO₃ to ester used was 1.3 and the reaction temperature was 70~90 °C. The yield was found to be 97% by mixed gas reaction of inactive gas/gaseous SO₃. Studies on bleaching and neutralization processes in the pilot scale provided conditions applicable to industrial synthesis process.

Key words: α -sulfonation, Industrial Process, Bleaching, Neutralization

1. 서 론

α -술폰고급지방산 유도체의 음이온성 계면활성제는 20세기 초반에 Suter[1]와 Harris[2]에 의하여 처음으로 개발되었으나 그 이후로 연구에 별다른 진전을 보지 못하였으며, 1970년대에 이르러 석유화학공업이 비약적으로 발달하므로써 환경오염 문제가 매우 심각해지자 또 다시 이 계통에 대한 공업화가 급진적으로 이루어지고 있다. Bistline[3], Linfield[4], Blbestein[5], Baumann[6], 松下[7] 및 Boyer[8] 등에 의해서 고급지방산의 알파술폰화에 대한 제조기술 및 생분해성이 우수하면서 세정성, 분산성 및 기포성 등이 뛰어난 계면특성을 나타내는 것으로 규명되었다. 특히, α -술폰고급지방산 메틸에스테르 (α -SFME)의 염이 독일 Henkel사에서 개발된 후 산업분야에서 많이 사용되고 있어 고급지방산의 알파술폰화 반응의 연속식 제조공정 개발이 이루어지고 있다. 이들은 생물학적 응용 [6], 분산제[3], 섬유대전방지제[9] 및 유화중합에 있어서 유화제[10] 등으로 많이 이용되고 있다. 그리고 당류를 친수기로 한 α -술폰고급지방산 에스테르에 대한 합성 및 계면성에 대한 비교 연구[11]와 그의 세정성[12]에 관한 것도 발표되었고 생분해성에 대해서도 보고[13]되어 알파술폰화 고급지방산 유도체들이 공업적으로 많이 응용되고 있다. 즉 핵시톨이나 슈크로오스의 당류 고급지방산 에스테르에 α -술폰기가 존재하면 물에 잘 용해되고 산이나 알칼리에 의한 가수분해에 강한 저항을 나타내는 것으로 보고[14]되고 있지만, 순수한 화합물에 대한 합성방법과 공업적 응용성에 대한 검토가 매우 미진하다.

장래 고급지방산의 α -탄소에 무수황산을 사용한 술폰화 반응은 초기 단계에서 부가체를 생성하며 가열에 의하여 분자내 전위반응을 일으켜 술폰기가 고급지방산의 α -탄소의 수소와 치환하여 α -술폰지방산이 생성된다고 Stein[15]이 보고하였으며, Smith[16]는 이에 대한 메카니즘을 밝혔다. 그리고 Nagayama[17] 등은 이들 화합물에 대한 NMR 분석에 의하여 반응초기의 생성물 및 반응메카니즘을 연구 보고하였다.

본 연구에서는 알파술폰화 반응에 이론적 배경을 기초로 하여 공업적 연속제조 공정을 최적화하도록 제조 공정을 개선하여 효율적 합성에 주안점을 두었고 합성화합물에 대한 탈색 및 중화과정에 있어서의 최적조건을 제시하였다.

2. 실험

연속식 술폰화 반응공정을 Figure 1에 나타내었으며 이 공정은 술폰화 반응, 탈색 및 중화공정으로 구성되어 있다. 지방산 메틸에스테르 원료를 수분이 제거된 공기와 기체 SO₃를 혼합시켜 술폰화 반응시키는 단계와 술폰화된 생성물을 탈색시키는 탈색공정 및 술폰산을 중화시키는 중화단계로 구성되어 있다. 술폰화, 탈색 및 중화공정의 운전 조건은 Table 1, 2에 일괄 나타내었다.

2.1. 고급지방산 메틸에스테르의 술폰화 반응공정

일반적으로 술폰화 반응은 falling-film 반응기, 액체와 기체 기류를 분리시키는 사이클론과 숙성조로 구성되어 있다. 원료인 유기물 질과 공기/SO₃ 혼합물은 각각 반응탑 상부로부터 술폰화 반응기로 유입된다. 즉 고급지방산 메틸에스테르를 노즐을 통하여 반응기 유리관 내부면에 주입하면 흘러내리면서 얇은 막을 형성한다. 반응

† 주 저자 (e-mail: kdnam@cbucc.chungbuk.ac.kr)

Table 1. The Process Stream Composition of Sulfonation

Mass Balance w/NaOH Neutralization for : stearin-MES[α -SFME] 3% H ₂ O ₂ & 30% MeOH																
Component	Mw	Feed Gas (20)	Feed Organic (18)	Outlet Reactor (22)	Vent (24)	Outlet Recycle (27)	Outlet Digester (28)	Feed Alcohol (40)	Feed H ₂ O (30)	Outlet Recycle (42)	Outlet Bleacher (44)	Feed NaOH (50)	Feed Solvent (52)	Outlet Nuct (54)	Wt % Paste (54)	Wt % AR Paste (54)
Air-O ₂	28	29.8		0.0	29.8		0.0								0.0	0.0
SO ₂	80.1	6.4		0.0	0.00	0.00	0.00			0.0	0.0				0.0	0.0
SO ₃	84.1	0.1		0.5	0.30	0.2	0.3			0.0	0.0				0.0	0.0
Methylester of Oils	279		18.0	3.0	0.01	3.0	1.2			1.2	1.0	0.0	0.0	0.7	1.6	2.8
Me·SO ₃ Complex	359			4.0	0.02	4.0	0.0			0.0	0.0				0.0	0.0
α -SFME·SO ₃ Complex	439			6.7	0.03	5.6	2.4			0.0	0.0			0.0	0.0	0.0
α -SFME	359			9.8		9.8	18.8			19.6	21.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
α -SFCA	345				0.00		0.7			1.8	0.6				0.0	0.0
Carboxylic Acid	265		0.04	0.04	0.00	0.04	0.04			0.04	0.04			0.00	0.0	0.0
H ₂ SO ₄ + Hydorgen Methyl Sulfate				0.6		0.5	0.7			1.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Methanol	32							7.2		7.1	6.8			6.8	16.7	28.7
NaOH	40											3.7		0.0	0.0	0.0
Na α -SFME(MES)	381													22.2	54.2	94.4
SASC(disalt)	389													1.3	3.3	5.6
Sodium Carboxylate	287													0.04	0.1	0.2
Na ₂ SO ₄ + NaSO ₃ OCH ₃														2.3	5.7	9.8
H ₂ O ₂	14							0.7	0.5	0.2				0.05	0.1	0.2
H ₂ O	18							0.01	0.7	0.7	0.9	3.7	0.6	6.9	16.9	29.1
Other		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.4	0.9	1.5
TOTAL(Kg/hr)		36.3	18.0	24.6	30.2	24.2	24.1	7.2	1.4	32.8	32.9	7.4	0.6	41.0	100	
Temp(°C)		40	40	75	75	85	85	25	25	75	99	25	25	60		
Press(psig)				3	3	115	105			100	95			40		
Residence Time(min)						< 5	30			< 5	60					
Klett(5% AM)				2000		3000	11000			2500	150			100		
% ASME as Color Body				0.04			0.05			0.04	0.01			0.005		
Mol(MeOH/H ₂ O)								5.6218	5.87	4.14				0.55		

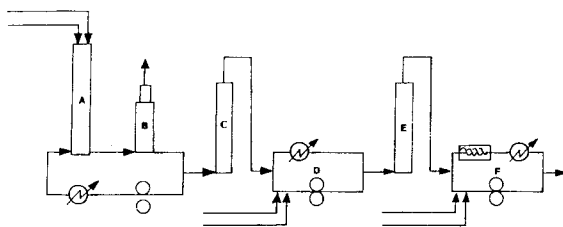


Figure 1. Continuous process of sulfonation, bleaching and neutralization of fatty acid methyl ester.

- A. falling-film reactor
- B. cyclone
- C. digester
- D. bleaching reactor
- E. bleaching digester
- F. neutralizer

혼합물은 반응기에서 액체인 술폰산과 가스가 싸이클론으로 들어가 기/액 분리가 일어난다. 싸이클론 하부로 나온 술폰산은 열교환기와

Table 2. Bleaching Conditions and Reaction Time for the Experiment

3 wt % H ₂ O ₂ & 30 wt % MeOH to α -SFME	
SO ₃ Mole ratio	1.25
SO ₃ Conc. (wt %)	7.0
Alcohol Addition (wt %)	30.0 Based on Digested Acid
H ₂ O ₂ (wt %)	50.0
H ₂ O ₂ Addition (wt %)	3.0 Based on Digested Acid

펌프로 구성되어 관을 통해 술폰화 반응기로 들어간다.

반응생성물의 재순환율은 10:1로 반응기 하부의 술폰산에 혼합시킨다. 재순환류는 SO₃, 카르복시산, 술폰산, 그리고 메틸황산염과 함께 ME/SO₃의 복합체 반응생성물인 α -SFME 또는 α -SFME/SO₃를 포함하고 있다. 그 다음 기체와 액체는 액체를 분리시키는

싸이클론으로 들어가고 기체는 배출고를 통하여 세척탑으로 들어간다. 액체는 온도조절열 열교환기를 통하여 기어펌프를 거쳐 재순환된다. 그 후 두 개의 자켓 연속흐름 반응기에서 술폰산의 숙성이 이루어진다. 숙성온도는 지방산 메틸에스테르의 전환에 알맞은 온도로 조절된다.

숙성온도는 대개 60~95 °C이고, 숙성조에서 술폰산의 체류시간은 약 20~50분 정도이다. 술폰화된 α-SFME의 생성열은 열교환기에서 냉각된다. 탈색 숙성조에서 반응혼합물의 체류시간은 유기물질과 공기/SO₃의 공급속도를 변화시켜 조절할 수 있다. 루프와 숙성조의 온도는 약 99 °C를 유지한다. 그 다음 술폰화된 α-SFME와 50% 수산화나트륨 수용액은 관으로 주입되며 중화된 α-술폰지방산 메틸에스테르 나트륨염류는 재환류로 들어간다. 루프 온도는 루프 자켓파이프 내의 냉각수로 조절된다.

2.2. α-술폰지방산 메틸에스테의 탈색공정

Figure 1로부터 알 수 있듯이 탈색공정과 알콜의 첨가공정은 반응 루프와 연속흐름 숙성조를 이용하여 연속적으로 수행할 수 있다. 탈색공정은 기상 부산물이 환류 메탄올에 의해 계속 제거되는 반-회분식 반응기 또는 연속반응기로 수행하였으며 Figure 2, 3에 도시하였다. 탈색공정이 연속적이든 반-회분식이든 원료인 술폰산으로 적신 장치의 표면은 비금속 또는 비철 합금물질로 구성되어 있다. 부동화된 스테인레스 용기내에서 저온하에 탈색을 하면 공업적으로 유용한 색상의 생성물을 얻을 수 있지만 대략 4시간 이상이 소요된다. 반대로 테프론으로 코팅된 스테인레스인 Hastelloy 합금C는 탈색시간을 4시간에서 1시간 정도로 감소시킬 수 있고, 탈색 온도는 110 °C이다. 어느 특정 조건에서는 탈색온도가 110 °C 이상에서 하는 것이 바람직하다. 그러나 탈색공정 온도가 증가함에 따라 원하지 않는 이-염의 양도 증가한다. 따라서 가장 바람직한 탈색조건은 비교적 고농도의 과산화수소 (약 50 wt %)를 탈색용매로 하여 반응시키는 것이 적절하다.

탈색제로는 과산화물 특히 과산화수소나 오존이 사용된다. 더 많은 반응단계가 관으로부터 순환루프에 있는 반응 혼합물로 알콜을 첨가시키는 공정은 탈색계에서 이루어진다. 알콜은 탄소수가 1~4개인 1차 또는 2차 알콜 및 그 혼합물을 사용한다. 특히 메탄올과 에탄올을 사용하지만 주로 메탄올을 사용한다. 환류과정을 이용하여 탈색을 하기 때문에 많은 양의 메탄올을 첨가하면 반응 혼합물의 기포를 억제시킬 수 있다.

Figure 2에서 보는 바와 같이 탈색과 최종 알콜 첨가반응은 다음 두 단계로 이루어진다. 첫 단계는 비금속 재순환 루프인 회분식 탈색공정에서 이루어진다. 루프는 플라스틱이나 흑연으로 만들어졌고 비금속 또는 비철 초합금 열교환기를 포함하고 있다. 관으로부터 나온 반응물은 연속적으로 대부분 탈색되고 술폰산으로 빨리 전환하는 루프로 개량된 후 들어간다. 탈색공정의 두번째 단계는 발열 반응의 온도조절을 위하여 열전달 표면을 장착한 비금속 연속흐름 반응기에서 이루어진다.

기상 부산물이 계속적으로 메탄올의 환류에 의해 제거되는 반-회분식 탈색 공정은 Figure 2에 나타난 것과 같이 술폰화 반응공정과 숙성공정으로부터 나온 반응 혼합물은 관을 통해 반응기에서 유입된다. 가열 자켓이나 트레싱은 반응기를 감싸고 반응기로 고정된 최소한의 열을 주입 시킨다. 알콜은 반응혼합물과 함께 반응기로 공급된다. 그리고 과산화 수소는 직접 반응기로 연결된다. 탈색 장치는 혼합기와 환류콘덴서이다. 배출된 가스는 벨브로 조절되며 탈색공정으로부터 제거된다. 반응 혼합물은 관을 통해 탈색공정을 빠져 나간다. 자켓은 탈색공정 중 산소 농도가 항상 5wt % 이하로 하고 최소 알콜을 환류시키는 반응기로서 최소한의 열이 발생하고 환류 알콜은 반응 혼합물을 냉각시키고 연속적으로 부산물을 제거한다.

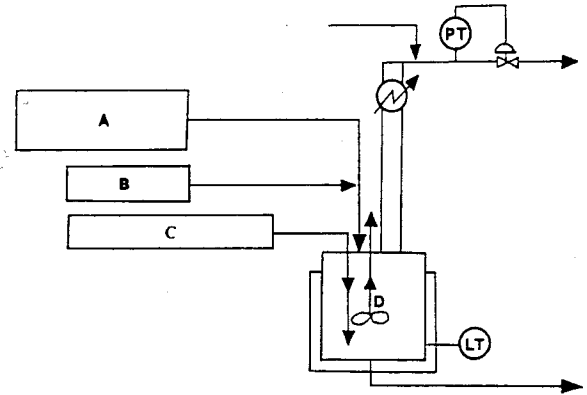


Figure 2. Diagram of semi-batch process of bleaching reaction.
A: feed of α-SFME B: feed of methanol
C: feed of H₂O₂ D: bleaching reactor

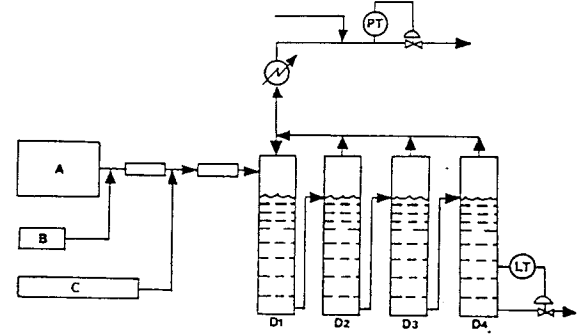


Figure 3. Diagram of continuous process of bleaching reaction.
A: feed of α-SFME B: feed of methanol
C: feed of H₂O₂ D₁, D₂, D₃, D₄: bleaching reactor

공정의 시작과 종결에는 불활성 가스의 제거가 필요하다. 이를 위해서는 탄산나트륨염 중화 단계에서 생성된 이산화탄소나 다른 부생가스를 용기내에 주입시켜야 한다. 반응기의 압력은 반응 혼합물에서 원하는 온도를 유지하도록 조절한다. 또한 불활성 가스는 콘덴서 주위에 폭발성 혼합물의 형성을 억제하는 콘덴서에서 탈색공정에 연결된 관을 통해서 들어간다. 탄산염 중화에서 생성된 이산화탄소와 질소 같은 불활성 가스공급원 또는 술폰화 반응기에서 나온 SO₃가스를 첨가한다.

Figure 2에 나타난 반회분식 탈색단계의 온도는 약 90~110 °C이지만 대략적으로 98~105 °C가 적당하다. 환류는 열전달에 매우 효과적으로 해주고 등온조작 조건과 비슷하며 Figure 1에 설명된 루프 탈색공정보다 더 높은 온도에서도 조작이 가능하다. Figure 2의 탈색공정에서 반응혼합물로 적신 탈색장치는 비금속이나 비철 합금으로 만들어 졌다. 그러나 그 장치는 매우 발열적인 탈색반응을 위한 열전달이 콘덴서와 스테인레스로 만든 배출계에 전달되기 때문에 Figure 1의 공정에 있어서 루프나 연속흐름 숙성장치보다 경제적이다.

기상 부산물이 환류 메탄올에 의해 제거되는 연속적 탈색공정에서 나온 혼합물은 관을 통과하고 혼합기, 관, 두 번째 혼합기를 통과하여 가압 반응기로 들어간다. 가열 자켓이나 트레싱은 반응기를 감싸고 일정한 열을 주입시킨다. 또한 알콜은 반응혼합물을 흐르게 하는 알콜 공급원과 연결관을 거쳐 반응기에 공급된다. 과산화수소 공급원은 관과 연결관을 통해 반응기로 연결되어 있다. 그래서 반

용혼합물과 알콜은 혼합기에서 먼저 혼합되고 과산화수소와 혼합기에서 혼합된다.

탈색공정은 환류냉각 장치로 구성되어 있다. 알콜은 관을 거쳐 반응기로 되돌아 온다. 배출가스는 탈색공정으로부터 밸브를 통해 제거되고 반응 혼합물은 용기와 연결된 관을 통해 배출한다. 자켓은 탈색하는 동안에 산소 농도를 약 5% 이하로 유지하고 최소한의 알콜을 환류하게 할 반응기로 최소한의 열을 유입시킨다. 환류 알콜은 반응 혼합물을 냉각시키고 계속해서 부산물을 제거한다.

공정의 시작과 종결에는 불활성 기체를 제거하기 위해서 탄산나트륨염 중화과정에서 생성된 이산화탄소나 다른 적당한 제거 가스를 반응기에 첨가한다. 반응기의 압력은 반응 혼합물에서 원하는 온도를 유지하도록 조절한다. 불활성 기체는 폭발성 기체의 형성을 억제해주는 콘덴서에서 탈색공정에 연결된 관을 거쳐 들어간다. 탄산나트륨염 중화과정에서 생성된 이산화탄소나 질소와 같은 다른 불활성 기체 공급원 또는 술폰화 반응기에서 나온 산소가 부족한 배출가스는 관을 통해 첨가하기에 적당하다.

Figure 3에서와 같이 연속 탈색단계의 온도는 약 90~110 °C이지만 대략적으로 98~105 °C 적당하다. 환류는 열전달을 매우 효과적으로 해주고 등온조작 조건과 비슷하며 Figure 1에 설명된 루프 탈색공정보다 더 높은 온도에서도 조작이 가능하다. Figure 3의 탈색공정에서 Figure 1, 2에 관련하여 설명한 탈색단계에서 대부분의 탈색장치는 비금속이나 비철 부식방지 합금이다. 그러나 반회분식공정과 유사하게 발열적인 탈색반응에 있어서 발생한 열전달은 콘덴서와 스테인레스로 만든 배출기에서 이루어 진다.

Figure 2, 3에 설명된 반회분식과 연속공정의 잇점은 부산물인 산소와 에테르가 계속해서 계로부터 제거되고 공정의 안정성을 향상시킨다는 것이다. 또한 물은 응축된 액체 기류를 반응기로 되돌려 보내지 않고 응축된 액체 기류를 무수 메탄올로 대체시킴으로서 탈색 혼합물로부터 제거하였다. 이것은 만일 고농도의 과산화수소 (50 wt %)가 아니면 바람직하지 않다.

과산화수소와 다른 유기 과산화물을 포함하는 잔류 물질은 SO₃ 또는 염과 산같은 환원제와 반응시켜 제거할 수 있다. 이 잔류 과산화물은 가능한 탈색공정이 끝난 후 생성물을 중화하는 동안이나 반응적후에 제거해야 한다. 더욱이 생성물이 건조되거나 용매가 제거되었으면 유기 과산화물의 잔존율이 탐 하부로 집중되지 않도록 세심한 주의를 해야 한다. 이것을 정류시킬 때 수용성 환원제가 어떤 축적된 과산화물과 반응하도록 정류 탐의 상부로 보낸다. 그 휘발성 환원제를 탐 하부를 통과하고 축적된 과산화물을 제거한다.

2.3. α-술폰지방산 메틸에스테의 중화반응공정

술폰화물의 중화는 술폰산과 금속수산화물을 반응시킨다. 수산화나트륨과 같은 금속수산화물로 중화반응 시키면 소량의 두 개의 염이 1 wt % 이하 생성되고 약 55 wt % 이상의 술폰산 염을 생성한다. 가령 수산화나트륨의 농도가 48 wt % 이상으로 중화시키는데 바람직한 운전 조건은 pH가 약 4~9, 온도가 40~70 °C와 중화공정에 들어가는 알콜 특히 메탄올 함량이 약 20~40 wt %에서 중화시키는 것이다. 술폰화 공정의 중화공정은 Figure 4와 같이 이루어 진다.

술폰산과 액체 금속수산화물은 관을 거쳐 회분식 재순환 루프로 들어간다. 알콜이 첨가된 후 전단 혼합기에 들어간다. 강산·알칼리 수용계에서 생성물의 가수분해에 대한 불안전성 때문에 적절한 pH 조절과 혼합이 필요하다. 루프로부터 나온 중화된 생성물 혼합은 배출되는 산소와 에테르와 같은 배출가스를 제거하기 위해 가스 제거기를 통해 전달된다. 배출기류는 폭발물질의 형성을 막기 위하여 조절되어야 한다. 중화된 생성물은 과산화물을 제거하기 위한 장치로 전달된다. 혼합기를 포함한 용기에서 생성물은 관으로부터 나온 SO₃나 황산, 황산수소나트륨 및 아황산나트륨과 같은 환원제와 혼

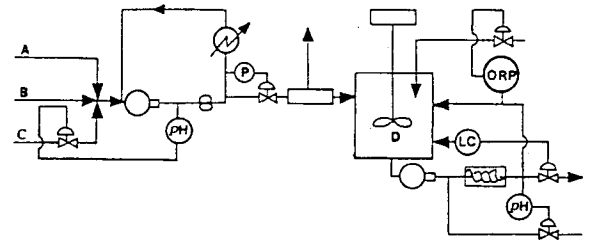


Figure 4. Diagram of neutralization process of bleaching reaction.
A: feed of methanol B: feed of α-SFME
C: metal hydroxide D: neutralization reactor

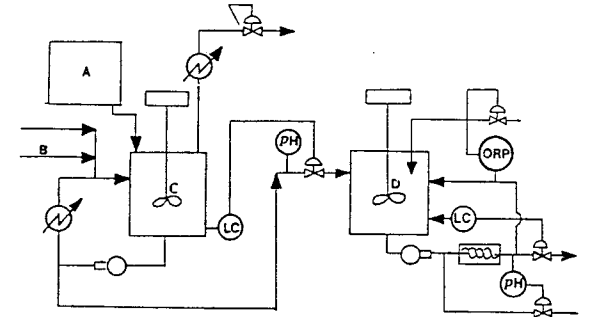


Figure 5. Diagram of neutralization process of metal carbonate.
A: feed of metal carbonate B: feed of α-SFME
C: mixing tank D: neutralization reactor

합된다. 최종 생성물은 관을 통해 혼합기로 보내지고, 혼합기에서는 생성물의 pH를 조절하는 관에서 나온 수산화나트륨 수용액 (약 50 wt %)과 같은 염기와 혼합된다.

Figure 5는 술폰산과 금속 탄산염을 반응시키는 중화공정이다. 일반적으로 금속 탄산염으로 중화시키는 최적 조건은 약 20 wt % 알콜, 특히 기술적인 탈가스를 필요로 하지 않은 메탄올 존재하에서 중화한다. 중화 공정에 금속 탄산염을 사용하면 반응 혼합물에는 물이 적게 생성되고 낮은 pH값을 얻는다. 또한 탄산나트륨은 중화시키는 동안 과산화물에 의해 생성되는 것보다 작은 중화열이 생성한다. 반응 혼합물을 탈색하고 중화시킬 때에는 이산화탄소와 에테르가 형성되고, 이들은 기계적인 탈가스에 의하여 반응기로부터 제거되어야 한다. 금속 탄산염으로 중화하면 모든 술폰화 공정의 안정성을 증가시킨다. 반응 혼합물에서 산소를 제거할 적당한 양만큼 중화시키는 동안 이산화탄소가 형성된다. 형성된 이산화탄소는 불활성기체하에서 디메틸에테르를 확실하게 제거하는데 사용된다.

탄산염 공급장치에서 나온 술폰산과 금속 탄산염은 관을 거쳐 교반기가 장치된 중화기로 들어간다. 중화기는 산과 염기를 연속적으로 첨가하는 연속 교반탱크이다. 이 방법은 계로 들어가는 지방산 에테르 술폰산 염에서 전환된 이산화탄소를 빨리 유리시킬 만큼 매우 낮은 점도의 반응 혼합물을 필요로 하므로 20 wt % 이상의 메탄올을 필요로 한다. 반응기는 반응물을 더 많이 혼합시키는 펌프와 분쇄기를 거쳐 반응 혼합물을 순환시키는 순환루프로 이어진다. 이산화탄소, 산소 및 다른 기체들은 배출구를 거쳐 중화기에서 제거된다. 중화된 생성물은 관을 통해 Figure 4에 나타난 공정장치로 전달된다. 탄산염 중화의 과산화물 분해공정은 Figure 6과 같다.

환원제를 중화반응에 첨가하고 출구에서 산화-환원 전위를 조절함으로써 Figure 5에 있는 두 번째 반응기의 pH조절이 필요하다. 특히 Figure 6의 과산화물 분해공정은 금속탄산염을 이용하는 중화

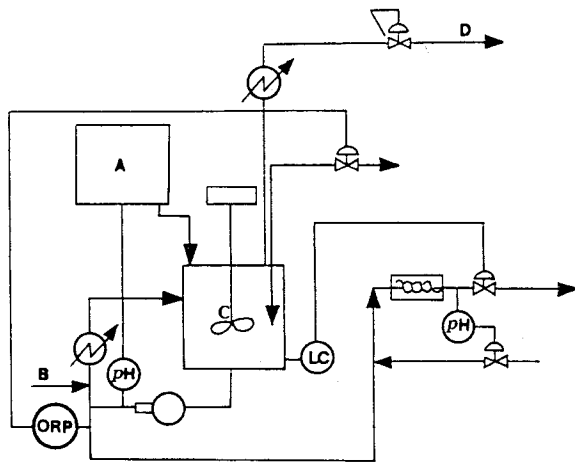


Figure 6. Diagram of metal carbonate neutralization and peroxide destruction process.

A: feed of metal carbonate B: feed of α -SFME
C: neutralization reactor D: exit of gaseous mixture

공정에서의 중화 단계를 설명한 것이다. 탄산염 공급장치에서 나온 술폰산과 고체 금속 탄산염은 관을 거쳐 혼합기가 있는 중화기로 들어간다. 중화기는 계속해서 산과 염기가 첨가되는 연속 교반 탱크의 중화기이다. 이 방식은 전한된 이산화탄소를 빨리 유리시키고 매우 낮은 점도의 반응 혼합물을 필요로 하며 공정으로 들어가는 지방산에테르 술폰산염 슬러리에서 20 wt % 이상의 알콜 특히 메탄올을 필요로 한다. SO₃나 그 산 또는 염과 같은 환원제는 관을 거쳐 중화기로 들어가고 공정에서 과량의 과산화수소와 반응한다. 중화기와 연결된 것은 반응물을 더욱 혼합시키는 펌프/분쇄기를 거쳐 반응 혼합물이 순환하는 재 순환 루프이다. 이산화탄소, 산소, 디메틸에테르, 질소, 그리고 기타 기체들은 배출구를 거쳐 중화기에서 제거된다. pH 조절은 중화기에서 이루어지기 때문에 관을 통해서 나가는 생성물은 관에서 나온 수산화나트륨과 같은 염기로 혼합되는 혼합기로 들어간다. 이 pH 조절은 신속성이 있기 때문에 생성물에서 탄산염의 양을 점검할 수 있다.

2.4. 술폰산 및 그 염류의 색도측정법

탈색된 α -술폰지방산 메틸에스테르 및 그 염의 수용액 색도 측정 방법과 순서는 다음과 같다. 먼저 술폰산 시료 1.0 g을 정확하게 달아 100 mL 마개달린 눈금실린더에 넣는다. 한편, 탈색된 시료는 1.0 g의 무게를 잰다. 다음 이소프로판올 100 mL를 채워 가운하면서 흔들어 주어 용해시킨다. 이소프로판올 용매로 색도계의 영점을 맞춘 후 각각의 시료를 Klett cell에 넣어 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고급지방산메틸에스테르의 알파술폰화 반응결과

95% 이상 수율을 얻기 위해 연속적인 알파술폰화반응은 80~90 °C에서 반응시간이 10~20분간으로도 반응이 이루어졌다. 초기 술폰화 단계는 falling-film 반응기와 숙성조를 이용한 공기 술폰화이다. falling-film 반응기에서 약 75%의 술폰화가 이루어 졌다. 숙성 조는 스테인레스와 같은 물질로 제조되어 온도조절이 가능한 연속 흐름 반응기이다.

양호한 술폰화 반응은 중성 생성물과 숙성 조건사이의 관계를 고려하여 이루어진다. 엄격한 숙성 조건과 중성 생성물의 색상이나 부산물인 두개의 염 사이에는 거의 관계가 없다고 알려져 있다.

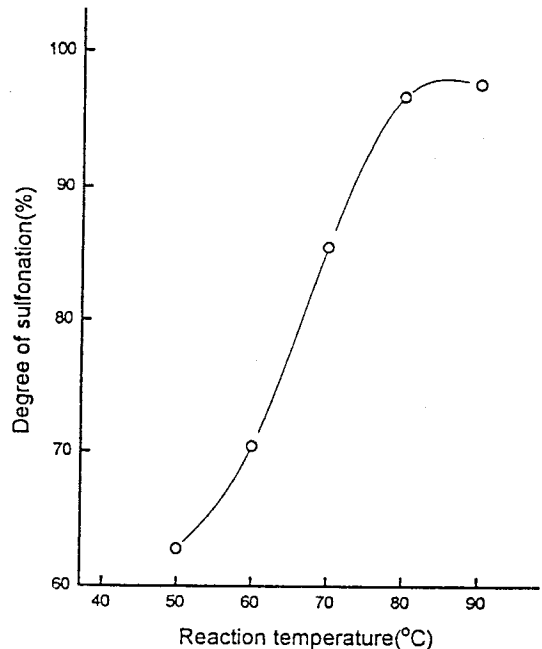


Figure 7. Degree of sulfonation vs. reaction temperature in sulfonation of myristoyl methyl ester.

숙성된 술폰산에서 석유에테르 추출유의 함량이 보다 낮아짐에 따라, 술폰산중 석유에테르 추출유와 최종 중화된 술폰산염의 석유에테르 추출유는 숙성 시간과 온도가 증가함에 따라 최소가 됨을 알았다. 사실 숙성된 술폰산에서의 석유에테르 추출유 함량은 본 실험을 통해 제조된 중화 생성물에서의 석유에테르 추출유 함량보다 약 두배가 됨을 알 수 있었다. 따라서 숙성된 술폰산에서 추출유의 함량을 기초한 술폰화를 선택하는 것은 이 공정에서 결정적이지 못하며 어두운 색상과 낮은 수율을 야기할 수 있다.

본 실험에 의한 술폰화 단계는 약 80 °C에서 95 °C까지에서 흐름 숙성에 따라 약 30분간 요오드가 0.5이하인 고급지방산메틸에스테르와 SO₃의 몰비가 1:1.3이 되도록하여 반응시켰다.

공업적 경제성과 술폰화의 특성 때문에 가장 효율적으로 진행시키는 술폰화제는 불활성가스와 SO₃가 혼합된 기상반응이다. Figure 7은 고급지방산 메틸에스테르중 미리스토일 메틸에스테르와 SO₃의 몰분율 (1:1.3)에서 반응속도와 술폰화율의 정도에 대한 상호의존성에 대한 결과를 나타낸 것이다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 적절한 술폰화반응을 위해서는 70~90 °C 온도범위가 요구된다. SO₃가스의 술폰화에서는 일반적으로 낮은 온도에서도 고급지방산메틸에스테르와는 발열 반응이 빠르게 진행된다. 즉, 온도가 증가하면 고급지방산의 카르보닐기의 산소원자에서 부가물 형성에 의하여 고급지방산의 알파탄소에 효과적으로 술폰화 반응이 일어난다. 그러나 70~90 °C의 반응온도에서는 필연적으로 검은색의 부반응물이 생성된다. 따라서 적절한 술폰화 반응 온도를 선택하여 색상이 좋지 않은 부반응물 생성을 억제시키는 것이 바람직 할 뿐만 아니라 탈색공정을 통해 잘 탈색된 알파술폰지방산 에스테르 화합물을 얻을 수 있다.

고급지방산메틸에스테르의 실직적이고 정량적인 알파술폰화물질을 얻기 위해서는 과잉량의 SO₃가스가 요구된다. 사용된 SO₃의 양은 부생성물 형성에 있어 결정적인 요인이 되고 술폰화과정에서 필연적으로 의존된다. 실험실에서 행하여지는 불연속적인 술폰화과정의 경우 SO₃의 양에 따른 미리스토일 메틸에스테르의 술폰화에 대

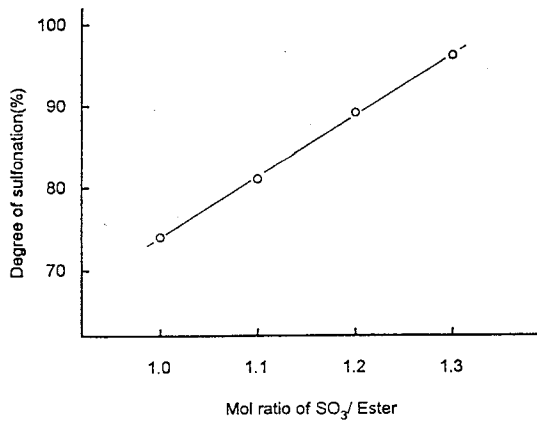


Figure 8. Degree of sulfonation vs. SO₃/ester molar ratio in sulfonation of myristoyl methyl ester. The reaction was carried out at 80 °C for 50~100 min in the air of 5 vol % SO₃.

한 결과를 Figure 8에 나타내었다.

3.2. 알파솔폰지방산 메틸에스테르의 탈색

탈색계가 비금속으로 구성된 장치에서 조작시간이 증가하면 상업적으로 원하는 색상의 제품을 얻는데 소요되는 탈색시간이 4~16시간에서 45분~2시간 정도 밖에 걸리지 않는다는 것을 알았다. 또, 80 °C 또는 그 이상의 온도에서 부동화된 스테인레스 (SUS 316)의 존재하에서 탈색을 하면 탈색이 되지 않고 과산화수소가 빨리 분해된다. 그러나 반응온도가 증가함에 따라 원하는 두 개의 염의 양도 또한 증가한다. 따라서, 가장 바람직한 탈색조건은 비교적 고농도의 과산화수소 (약 50 wt %)를 탈색 용액으로 하여 반응시키는 것이 적절하다고 볼 수 있다.

본 실험에 이용된 탈색 조작은 숙성조로부터 나온 숙성된 술폰산에, 50 wt % 과산화수소 (3 wt %)와 약 30 wt % 메탄올을 첨가하여 이루어졌다. 40 wt %나 그 이상의 알콜은 탈색 공정과 그 다음의 중화 단계에서 부산물인 두 개의 염의 형성을 감소시킨다. 이 공정에서 메탄올 첨가의 양을 20 wt %에서 30 wt %까지 증가시키면 중성 생성물에서 두 개의 염의 양을 8.5 wt %에서 5.5 wt %까지 감소시킨다.

Figure 3에서와 같이 탈색공정에서 탈색루프와 연속흐름 숙성조를 사용하면 탈색루프의 적절한 온도범위는 약 70~85 °C이지만, 연속흐름 숙성조에서의 적절한 온도범위는 약 98~102 °C가 적절하였다. 환류는 열전달을 매우 효과적으로 해주고, 등은 조작 조건과 비슷하며 따라서 Figure 2에 설명된 탈색공정보다 높은 온도에서 조작이 가능하다. Figure 2의 회분식 탈색공정에서 지방산 메틸에스테르 술폰산을 탈색시키는 초기 작업은 스테인레스 금속 장치에서 이루어졌다. 이 작업으로부터 탈색계의 온도를 75 °C 이상으로 하면 낮은 온도에서보다 더 검은 색을 나타냄을 알 수 있었다. 높은 온도에서 작업하면 발열과 동시에 과산화수소의 양이 빠르게 소비됐다. 일단 과산화수소가 소비되면 술폰산의 Klett 색도는 시간이 지남에 따라 증가하였다.

Figure 9는 각각 65 °C, 72 °C, 그리고 80 °C에 있어서 탈색시간에 대한 Klett 색도를 측정 한 결과이다. 이런 조작을 위한 물질은 스테아르산메틸에스테르와 SO₃의 몰분율 1:1.5에서 falling-film 반응기를 통해 술폰화된 스테아르산 메틸에스테르였다. 이것을 90 °C에서 10분 동안 숙성하였고 그런 다음 72 °C에서 10 wt % 메탄올과 함께 2 wt % 활성물질과 수산화나트륨 (35%)을 탈색루프에 첨

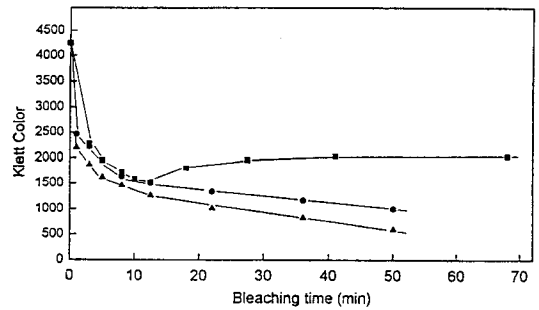


Figure 9. The relationship of Klett color vs. bleaching time for several reaction temperature in continuous bleaching process: (▲) 65 °C; (●) 72 °C; (■) 80 °C.

Table 3. Yields and Solid Content of α-SFME

Yield from ME (%)	91 to [α-SFME, m = 16]
Yield from ME (%)	96 to [α-SFME, m = 16] + Disalt
Solid content (%)	63 in Neutral Paste

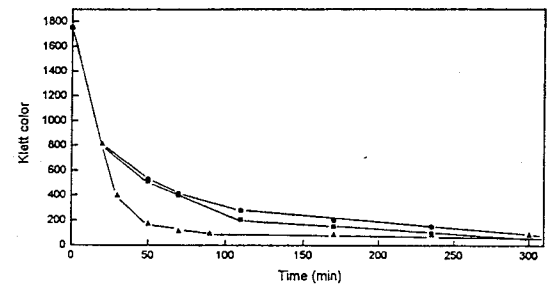


Figure 10. The relationship of Klett color vs. reaction time for several reaction temperature in semi-batch bleaching process: (●) 70 °C; (■) 80 °C; (▲) 90 °C.

가하였다. 탈색루프에서 나온 물질은 스테인레스 금속 Parr bomb 반응기에서 숙성시켰다. 산의 색상은 65 °C에서 보다 72 °C에서 더 빠르게 좋아졌다. 그러나 80 °C에서의 색은 약 10분 동안 좋아졌다가 다시 증가하기 시작하였다. 이 조작에서 온도는 ±2 °C가 되게 조절하였다. 스테인레스 금속의 안정화된 표면에서 과산화물 분해를 촉진시킬 표면을 생성하는 수화된 산 혼합물에 의해 숙성되었다고 볼 수 있다. 최종 생성물은 5 wt % 술폰산 염기에서 100 Klett 이하의 색을 나타 내었다. 이외의 다른 실험 결과를 Table 3에 요약하였다.

Figure 10은 70 °C, 80 °C 및 90 °C에서 각각 회분 탈색공정에서 탈색시간에 대한 Klett 색도변화를 나타낸 것이다. 이러한 조작에 쓰이는 물질은 메틸 에스테르와 SO₃의 몰분율이 1:1.3이고 falling-film 반응기에서 술폰화된 에스테르였다. 산은 85°C에서 27분동안 숙성시켰고, 70 °C에서 4 wt % 과산화수소는 20 wt % 메탄올과 함께 탈색 루프로 들어갔다. 그 다음 탈색 루프에서 나온 물질은 물 중탕으로 조절되는 온도에서 500 ml 삼구 플라스크에서 숙성시켰다. 산의 Klett 색도는 70 °C보다 80 °C에서 더 빨리 낮아졌으며, 90 °C에서의 색도는 보다 빨리 낮아졌다.

Figure 11은 Figure 10과 같은 조건하에서 탈색된 산의 색과 남아있는 과산화물의 함량 (%)을 측정 한 결과이다.

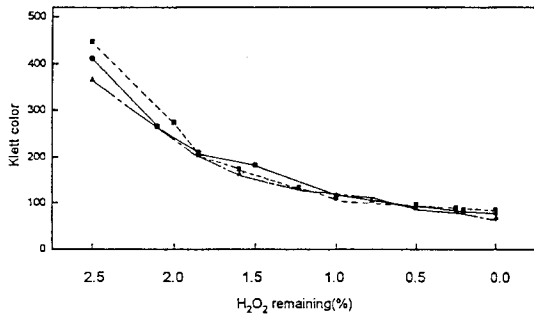


Figure 11. The relationship of Klett color vs. percent of H₂O₂ remaining for several reaction temperature in semi-batch bleaching process: (●) 70 °C; (■) 80 °C; (▲) 90 °C.

Table 4. Analytical Summary of the Neutralizing with Sodium Carbonate and Sodium Hydroxide

Component	Yields	Run [α -SFME m=16]	
		Na ₂ CO ₃	NaOH
Di-acid in feed (%)		4.8	4.8
Oil in feed (%)		4.2	4.2
Di-salt in Neutral product (%)		4.5	6.0
Net di-salt (%)		0.3	1.2
Oil in neutral product (%)		3.4	2.9
Active content (%)		64.3	59.0
Density (g/mL)		0.90	0.18

3.3. α -술폰지방산 메틸에스테르의 중화반응

Figure 4, 5, 그리고 6의 중화장치는 수용액에서 좋은 반응을 보이는 금속 수산화물과 산화마그네슘과 같은 다른 고체 염기를 사용하는 중화 공정에 이용될 수 있다. 더욱이 많은 유기산이 이런 방식으로 적은 물과 높은 활성의 생성물을 생성하도록 중화된다. 금속 탄산염으로 중화시키는 방법은 매우 적절하고 그 공정에서 용매를 없애는 건조 과정이 필요하다. 알칼리는 보다 휘발성이기 때문에 제거하는데 물보다 적은 에너지를 요구한다. 또한 가수분해되기 쉬운 물질은 금속탄산염으로 중화시킬 때 보다 안정하게 된다. 액체 상태에서 점성이 있지만 건조를 요구하는 물질은 이 중화법으로 보다 쉽게 진행시킬 수 있다. 물로 형성되어 점성이 비교적 높은 겔상이 제거되었기 때문에 건조 전이나 건조하는 동안 물질은 매우 낮은 점성을 갖고 있다.

금속수산화물 특히 수산화나트륨 농도가 48 wt %나 그 이상으로 중화시키는 데 좋은 조건은 pH 6.0, 온도 50 °C와 중화 공정에 들어가는 메탄올 함량 30 wt %에서 중화시켰다. 이때 탄산나트륨과 같은 금속탄산염으로 중화시켜 두 개의 염 (1 wt % 이하)을 거의 함유하지 않는 술폰산염 (60 wt % 이상)의 슬러리를 얻었다. Table 4는 각각 탄산나트륨과 수산화나트륨으로 중화시키는 두 조작을 분석하여 요약 하였다.

탄산나트륨으로 중화시킨 생성물은 수산화나트륨으로 중화시킨 시료와 비교하여 매우 낮은 점도를 가졌다. 밀도값은 중화시키는 동안 일어나는 탈가스의 정도를 나타낸 것이다. 중화하는 동안 생성된 이산화탄소의 양은 처음 첨가된 SO₃물의 1/2과 거의 비슷하였다. 중화 반응기에서 이산화탄소가 생성되었기 때문에 탈색 단계에서 형성된 산소의 제거가 일어났다고 생각된다. 또한 디메틸에테르는 회분식 반응기에서 제거됐다. 각각의 조작에서 형성된 디메틸에

Table 5. Data of Neutralization Being Held Constant

Factors	Values
Feed (Henkel Co.)	ME-AS-16
SO ₃ content in Air (%)	4.0
Total ME+SO ₃ (kg/hr)	9.1
Mole ratio (SO ₃ : ME)	1.25 : 1.0
H ₂ O ₂ concentration (% in water)	50.0
H ₂ O ₂ addition percent to ME+SO ₃	3.6
CH ₃ OH addition to bleacher(ME+SO ₃) (%)	20.0

Table 6. The Fourth Factors, Experimental Ranges and Optimum Values

Factors	Low	Mid.	High	Optimum Value
Neutralizer Temperature (°C)	40	55	70	50
Neutralizer pH	5	7	9	6.0
Total CH ₃ OH Addition (% of acid)	20	60	99	30

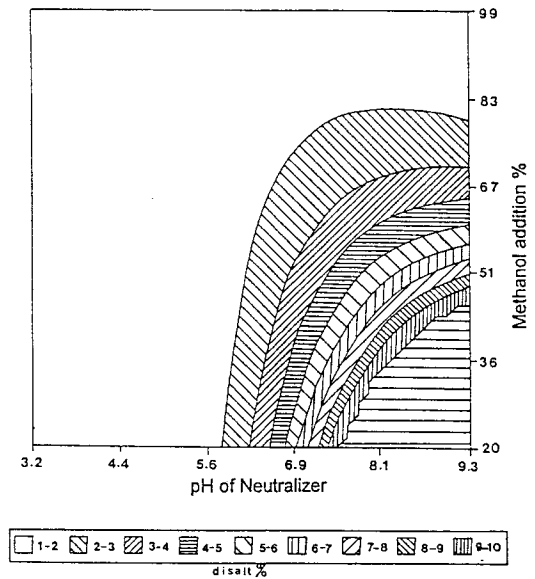


Figure 12. The net yield to disalt percentage of neutralization with sodium hydroxide as a function of pH and methanol addition (% of acid).

테르가 탄산나트륨염 중화과정에서 제거됨을 알 수 있었다. 탄산나트륨으로 중화시킨 각각의 조작으로부터 나온 중화 생성물의 색도를 측정된 결과 5 wt % 술폰산염의 수용액에서 100 Klett이하의 색도를 나타내었다. 중화온도, pH, 그리고 수산화나트륨으로 중화시키는 α -SFME에 첨가되는 총 메탄올의 양 등과 같은 요인들의 영향을 결정하기 위해 Table 5에 의해 중화공정에 따라 계통적으로 실험하였다.

수 많은 실험을 통해 얻은 결과와 최적 운전 조건에 대한 모델을 Table 6에 나타내었다.

또한 실험의 모델 응답을 Figure 12~14에 나타내었다. 이 그림은 x축과 y축에 두 요인의 값에 따라 달라지는 외형선으로 총 두 개의 염의 수율을 나타내는 그림이다. 본 연구에서 사용된 실험적인 설계를 위한 응답 모델은 다음 문제이고, 고안된 실험에 의해 특징짓는 영역의 크기와 모양은 실험적 데이터 범위의 설계 외부에서

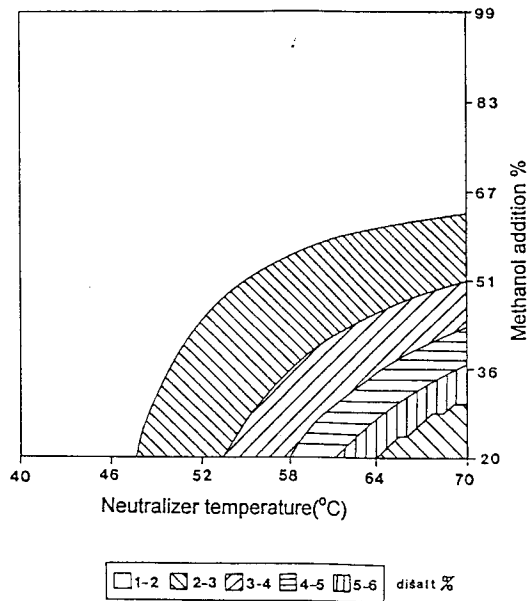


Figure 13. The effect of neutralization temperature and methanol addition (% of acid) on di-salt yield percentage.

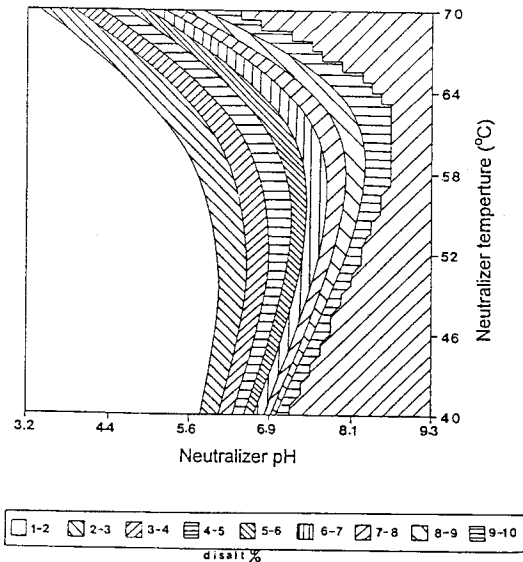


Figure 14. The effect of neutralization pH and neutralizer temperature on di-salt yield percentage.

생기는 모델 이용을 피하게 하는데 결정적이다. 모델은 근본적으로 계의 기계적, 화학적 거동을 설명하기 위해 고안된 것이 아니므로, 적용된 데이터 범위 밖의 모델 예견은 계의 잠재적 거동과는 관계가 없다. 따라서 데이터 범위 밖의 영역은 무시해야 한다. Figure 12는 pH와 메탄올 첨가량의 함수로서 수산화나트륨으로 중화시키기 위한 두 개의 염의 총수율을 나타낸 것이다. Figure 13은 두 개의 염의 수를 퍼센트에 대한 중화온도와 메탄올 첨가량의 영향을 나타내었다. 그리고 Figure 14는 두 개의 염의 함량 (%)에 대한 중

화 pH와 중화온도의 영향을 나타낸 것이다. 데이터로부터 메탄올 첨가의 양이 증가함에 따라 두 개의 염의 총 수율이 감소함을 알 수 있다. 가장 좋은 pH는 6이상이고 온도는 50 °C 이상이다.

4. 결 론

탄소원자수가 C₁₂~C₁₈ 범위의 고급지방산메틸에스테르 알파솔폰화 반응으로 알파솔폰 고급지방산메틸에스테르류를 효율적으로 합성하였다. 파이롯 제조공정과 탈색 및 중화공정에 있어서 가장 효율적 공정 조건을 참고자료로 제시하였다.

1) 이는 고급지방산 메틸에스테르와 SO₃의 몰비가 1:1.3이고, 반응온도는 70~90 °C이며, 불활성 기스와 SO₃의 혼합된 기상반응에서 97% 이상 α-솔폰화 생성물을 얻었다.

2) 탈색공정의 최적조건은 회분식일 경우 H₂O₂ 40 wt %, 메탄올 20 wt %를 사용하고, 탈색온도는 90 °C이며, 연속공정일 경우에는 10 wt % 메탄올, 2 wt % 활성물질과 NaOH 35 wt %를 사용하고 온도는 72 °C이었다.

3) 중화반응 공정의 최적조건은 솔폰산에 대한 첨가 메탄올 30 wt %, pH 6.0, 중화온도 50 °C이었다.

참 고 문 헌

1. C. M. Suter and F. G. Bordwell, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **5**, 507(1943).
2. J. C. Harris, *ASTM Bull.*, **141**, 49, 1946.
3. R. G. Bistline, Jr., and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **49**, 63(1969).
4. E. W. Maurer, and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **54**, 582(1977).
5. B. L. Kapus, J. M. Solomon, and B. R. Bluestein, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **55**, 549(1978).
6. W. Stein and H. Baumann, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **52**, 323 (1975).
7. 籠山浩, 松下知男, 油脂, **33**, 84(1980).
8. J. L. Boyer, J. P. Canselier, and V. Castro, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **59**, 458(1982).
9. W. Stein, H. Weiss and O. Koch, *D. B. P.*, 1 174, 739(1962); L. Kuhnen, *D. O. S.*, **1**, 720, 493(1969); H. Jadamus, *D. O. S.*, **2**, 54, 103(1970).
10. R. G. Bistline, and A. J. Stirton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **46**, 549(1969).
11. Y. Ishigami and H. Machida, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **66**, 599(1989).
12. 윤영균, 공학박사 학위논문, 1994.
13. E. W. Maurer, J. K. Weil and W. M. Linfield, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **54**, 582(1977).
14. L. Osipow and W. Roseblatt, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 307(1967).
15. W. Stein, H. Weiss, and H. Baumen, *Fette-Steifen Anastrochem*, **72**, 959(1970).
16. F. D. Smith and A. J. Striton, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 405(1967).
17. 永山井三, 公開特許公報, 135,321, 1977.