

飽和脂肪酸의 酸素添加反應에 關한 研究 (第1報)

朴 政 煥* 韓 甲 鉉**

(1960. 12. 15 受理)

On the Hydroxydation of Saturated Fatty Acids (1)

By Jonghwan Bahk and Kaphyon Han

Central Industrial Reserch Institute

The hydroxydation of the saturated fatty acids in order to prepare hydroxy fatty acids in the presence of catalysts was reported by several workers. The considering commercial applications of this reaction, authors studied on the hydroxydation of natural fats composed of nonhydroxy saturated fatty acids.

Tallow and stearic acid were tested with manganese dioxide as catalyst, $110 \pm 3^\circ\text{C}$, and under atmospheric oxygen. The highest hydroxyl values were obtained at 20 hours for tallow, 107.6 and at 14 hours for stearic acid, 116.0.

要 旨

飽和脂肪酸의 酸素添加反應에 依한 水酸基 脂肪酸의 製造를 工業化할 目的으로 于先 스테아린酸과 牛脂를 MnO_2 를 觸媒로 하고, 110°C 에서 反應시키어 스테아린酸은 14時間안에 牛脂는 20時間안에 各各 Hydroxy value 116.0 과 107.6의 結果를 收得하였다.

緒 論

飽和脂肪酸에 酸素를 添加하여 水酸基脂肪酸(Hydroxy fatty acids)으로 化成하는 研究는 過去에 屢屢히 報告된바 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 13) 있고, 또한 最近 프랑스의 Moreno 及 López 兩氏는 直接 油脂에 對하여 酸素를 添加하는 研究를 行한바^{9), 10)} 있다. 飽和脂肪酸을 酸化시키어 Hydroxy fatty acids로 化成하기 爲해서는 反應觸媒로 Manganese Stearate^{1), 2)}, Ammonium salts^{3), 6)}, Cupric salts⁴⁾, Ammonia⁵⁾, Glycine, Alkali phosphate, Glucose^{7), 8)}, Manganese dioxide⁹⁾, Cobalt acetate¹⁰⁾ 및 Pb-Mn¹¹⁾ 등을 使用하고 있고, 反應溫度

는 100°C 에서 130°C 까지를 適用하고 있으나, 250°C 內外를 利用한 實驗報告도 있다. 反應時間은 8時間에서 24時間 사이이나 Paraffin wax를 酸化하는데 12日乃至 15日間 反應시켜 가장 좋은 效果를 얻었다는 Bergmann¹²⁾의 報告도 있다. 壓力은 大氣壓下에서 施行하고 있다.

그런데 이 研究의 工業化는 아직 成就되어 있지 않은 모양이다.

著者等은 亞麻子油 以外的 其他 油脂를 原料로 하여 酸素添加反應으로 水酸基 脂肪酸을 工業적으로 取得할 수 있을 것인가 또는 이 反應을 工業적으로 利用할 方法을 發見할 수 있을 것인가를 檢討하기 爲하여 于先 스테아린酸과 牛脂에 關해서 平壓下에 研究한 바를 報告하는 바이다.

實 驗

1. 實驗方法

觸媒 및 試料: 觸媒로는 市販日製 MnO_2 을 牛脂(沃素價=39.0) 및 스테아린酸(沃素價=0.7)은 市販精製品을 使用하였다.

* ** 中央工業研究所

實驗裝置：

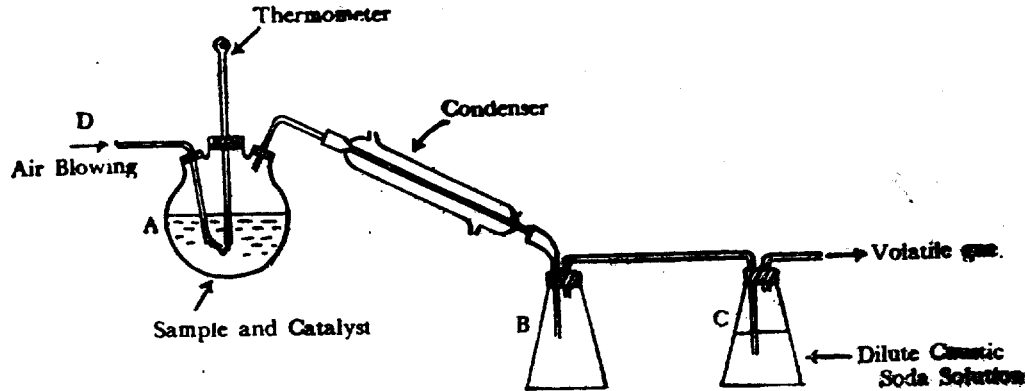


Fig 1. Apparatus for Hydroxylation.

方法：大氣壓下에서 試料의 2% 量만큼의 觸媒를 200 g의 試料과 함께 3口 flask A에 넣고 Fig. 1.과 같이 裝置한다. flask B는 空瓶으로 하고, flask C에는 稀 苛性소오다溶液(5% 溶液) 約 100 ml를 넣는다. 3口 flask A를 $110^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 로 加熱하면서 管 D에서 Air blowing 한다(空氣의 流量은 一定하게 함. 17.5 l/min). 反應이 進行됨에 따라 低級 炭素化合物로 分解된 少部分은 Condenser를 通하여 flask B에 모일 것이고 더 揮發性인 Acetic acid, Acetaldehyde, Ethyl alcohol, 및 Formic acid 등의 分解物은 flask C의 苛性소오다溶液에 녹을 것이고 이에도 녹지 않는 더 揮

發性인 Carbon dioxide 같은 物質은 管 E를 通하여 空氣中으로 나올 것이다.

反應이 進行됨에 따라 牛脂는 4時間마다 스테아린酸은 2時間마다 試料 約 40 g 式을 採取하여 그 試料中에 包含되어 있을 MnO_2 를 Suction filter로 分離해내고 MnO_2 의 存在與否를 確認한 後¹⁴⁾ 試驗에 供하였다. Hydroxyl value의 測定法은 土屋知太郎編, 實用油類便覽^{15), 16)}에 依하였다.

2. 스테아린酸에 對한 實驗

裝置와 實驗은 1과 같고 試驗値는 다음과 같다.

Table 1. Chemical values after hydroxylation of Stearic acid.

Time (hrs)	Values				
	Acid value	Saponification value	Ester value	Acetyl value	Hydroxyl value
0	200.1	204.5	4.4	—	—
2	202.2	206.6	4.4	11.04	—
4	203.5	208.0	4.5	20.18	27.8
6	203.0	214.8	11.6	26.00	40.6
8	203.5	212.4	8.9	29.17	53.7
10	191.4	223.2	31.8	—	—
12	207.3	217.7	10.4	17.69	—
14	205.6	214.7	9.1	49.28	116.0
16	205.3	223.2	17.9	48.31	100.2
18	208.2	223.6	15.4	35.17	75.2
20	209.0	225.8	16.8	34.45	62.0
22	211.0	234.8	23.8	—	44.9
24	201.0	231.3	30.3	25.80	27.8
Castor Oil	2.8	181.6	178.8	164.9	188.2

Graph. 을 그리면 다음과 같다.

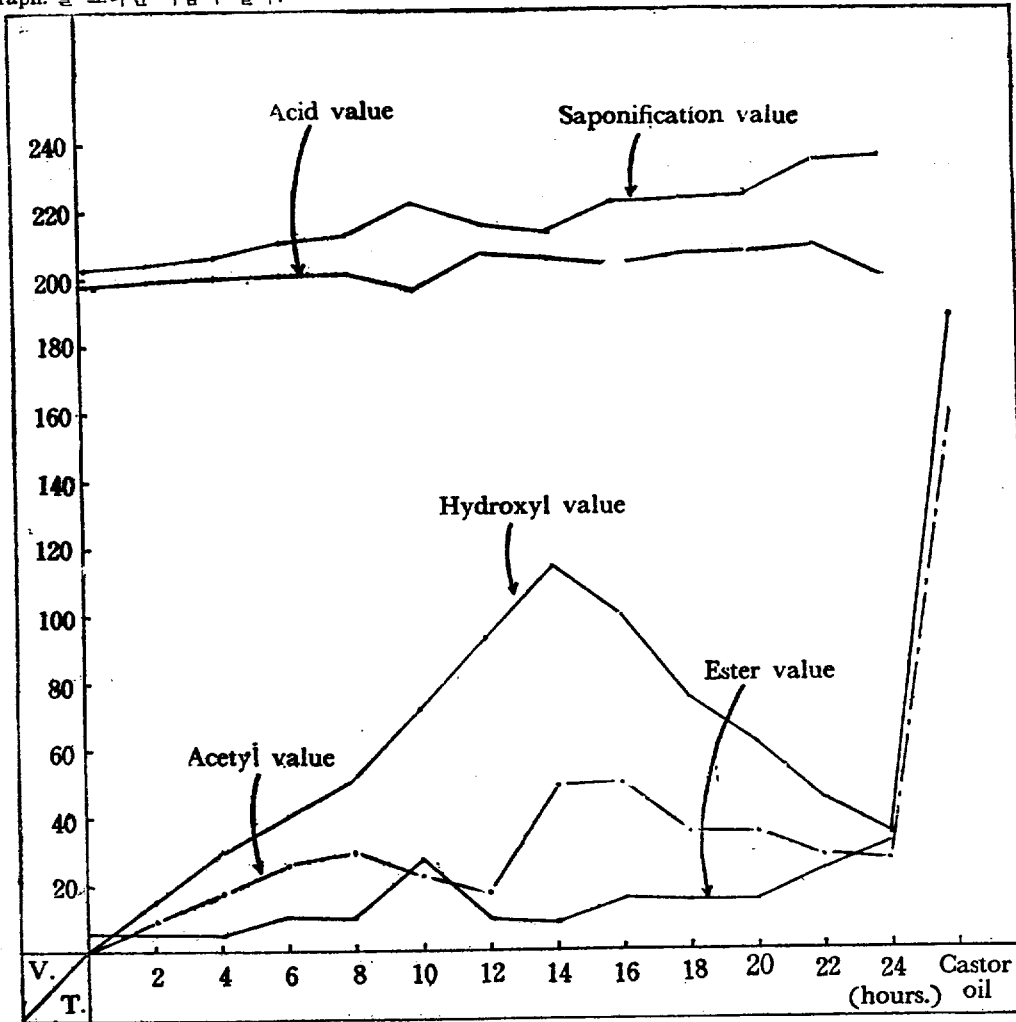


Fig 2. Variation Curve of Stearic acid.

이 結果를 보아 스테아린酸에서는 反應時間이 13~ 15時間사이에서 Hydroxyl value가 가장 크다. (Fig. 2)

Table 2. Chemical values after hydroxydation of Tallow.

Time (hrs)	Acid Value	Saponification value	Ester value	Acetyl value	Hydroxyl value
0	18.0	177.0	195.0	—	—
16	18.8	170.2	190.1	46.7	44.9
20	19.3	171.3	189.6	90.0	107.6
24	19.3	169.7	189.0	58.0	64.4
Castor Oil	2.8	178.8	181.6	164.0	188.2

Graph 를 그리면 다음과 같다.

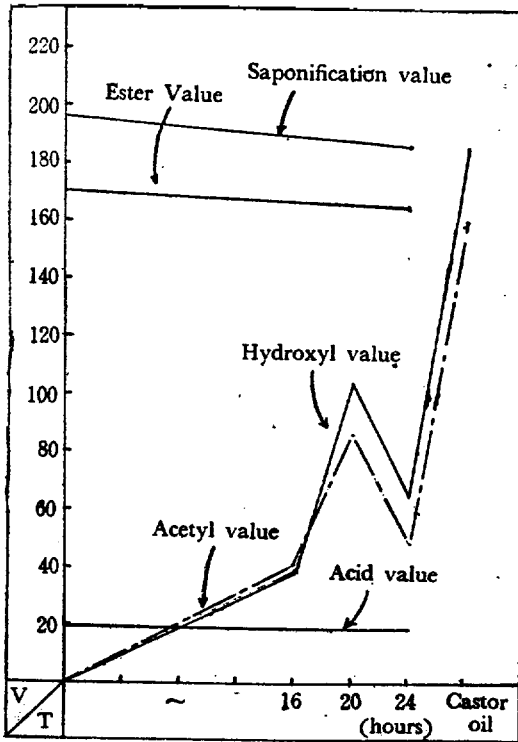


Fig 3. Variation curve of Tallow.

3. 牛脂에 對한 實驗

裝置와 實驗은 I. 과 同-하고 試驗値는 다음과 같다.

이 結果를 보아 牛脂에 對해서는 20 時間 反應한 것이 Hydroxyl value 가 107.6 으로 가장 큰 값을 보이고 있다.

이 Hydroxyl values 를 蓖麻子油와 比較해 볼 때 더 研究해 볼 價値가 있는 것으로 推測된다. (Fig. 3)

總 括

以上과 같이 110°C 에서 MnO₂ 를 觸媒로 하고 大氣 壓下의 空氣를 使用하여 Hydroxydation 하는 簡單한 實驗結果, 牛脂는 20 時間 反應이 스테아린酸은 14 時間 反應시켰을 때 各各 107.6 및 116.0 의 最高의 Hydroxyl value 를 나타냄을 알았다.

引用 文 獻

- (1) Salway and Williams : *J. Chem. Soc.*, 121, 1343 (1922)
- (2) Zerner : *Naturprodukte*, 83(1923)
- (3) Dakin : *J Biol. Chem.*, 4, 227(1908)
- (4) Smedley, Maclean and Pearce : *Biochem. J.*, 28, 486(1934)
- (5) Allen and Witzemann : *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1922(1941)
- (6) Witzemann : *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 987(1927)
- (7) Witzemann : *J. Biol. Chem.*, 45, 1(1920)
- (8) Spoehr : *J. Am. Chem. Soc.* 46, 1494(1924)
- (9) Moreno and López : *Chem. Abs.*, 49, 638(1956)
- (10) Moreno and López : *Chem. Abs.*, 50, 9037(1956)
- (11) Petrov and Dunilovich : *Chem. Abs.*, 20, 673(1926)
- (12) Bergmann : *J. Soc. Chem. Ind.*, 37, 362A(1918)
- (13) 登廣 三 : *工化.*, 45, 1311(1942)
- (14) Treadwell : *Analytical chemistry* translated and revised by W.T. Hall, 9th ed. Vol. 1, 218 P. John Wiley, New York(1955).
- (15) 土屋 知太郎編 : *實用油脂便覽* 114 p(1956).
- (16) Warth : *The chemistry and technology of waxes*. 590 p. Reinhold Pub., New York(1956).