

食用油脂의 水素添加

吳 成 基

(경희대 교수)

I. 머릿말

固形脂肪 가공품의 원료는 천연물질이다. 따라서 계절적인 제약이나 기온에 따른 물리적인 상태의 변화를 가져오기 마련이다. 뿐만 아니라 국제간에는 경제적·정치적인 요인 때문에 수요와 공급간에 차질이 오는 경우가 많다. 지난 15년간의 유지 총공급량은 인구의 증가를 알지르고 있다.

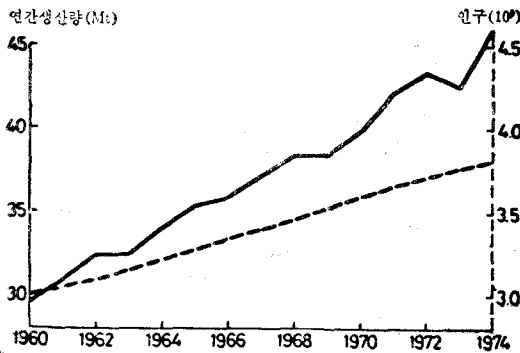


그림 1. 유지의 세계 생산량(—)과 인구증가(---)

그러나 각각의 유지 공급량은 기후, 토질, 관습 등에 따라 한정된 지역에 치우쳐 있으므로 균등하지 못하다. 세계 생산량의 약 70%를 차지하는 9종의 주요 유지의 생산현황을 보면 그림 2와 같다.

현재 역상유와 고히지방의 시장은 국제화되어 가고 있지만 전통적인 소비양상은 서서히 변하고 있을 따름이다. 그 결과 전체 생산량의 50~80%는 그 지

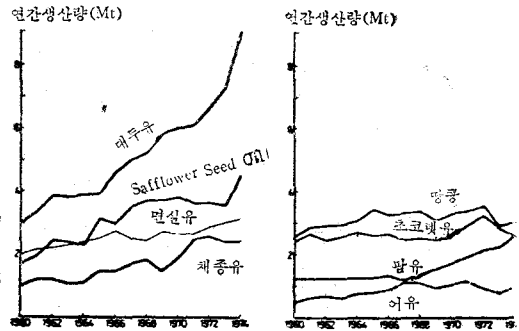


그림 2. 주요 기름의 세계 생산량

역에서 자가소비되고 있다. 예를 들면 필리핀의 경우 코코넛이 고체지방소비량의 84%를 차지하고, 나이지리아의 경우 팜유가 87%, 오스트레일리아에서는 소비량의 73%가 동물성 지방이다. 지역적인 소비는 점진적인 경제성장과 인구가 증가함에 따라 완만한 양상을 띠운다. 따라서 생산지에서 대부분을 소비하므로 흥년의 경우는 그 국내의 유통에 한정되

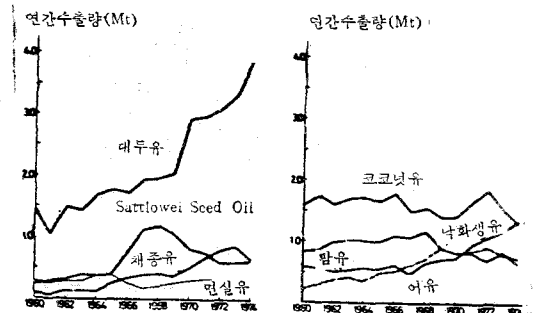


그림 3. 유지의 수출량

고 그래서 수출량은 크게 변화한다.

그림 2,3에서 보는 바와 같이 보다 불안정한 linolenic acid를 함유한 대두유와 채종유의 생산이 증가하고 있음은 뚜렷한 사실이다. 즉, 1965년에는 이들 기름이 전체 식물성유 생산의 30%, '70년에는 40%, '74년에는 46%를 차지하고, 수출량은 '65년에 53%, '70년에는 64%, '74년에는 73%를 차지하고 있다.

수요측에서 보면 우리는 최종제품의 품질이 일년 중 또는 해마다 일정하기를 바라고 있다. 그래서 유지를 가공하는 가장 중요한 목적은 품질이 균일하고 가격이 일정하게 연중 공급하는 데에 있다. 이러한 관점에서 원료의 선정의 융통성은 가장 중요하고 이러한 데 기여하는 것이 수소첨가, 상호에스테르화반응, 분획등과 같이 지방을 변형시키는 기술이다.

여기서는 수소첨가반응에 대하여 개요를 살펴 보기로 한다.

II. 수소첨가 반응의 개념과 목적

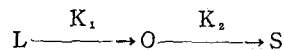
수소첨가 반응은 지방중 2중 결합의 일부를 없애는 동시에 나머지 2중결합의 상당량을 cis/trans 전이를 통한 이성화와 지방산 사슬중의 위치 이동을 가져오도록 하는데에 있다. 이러한 화학 변화의 결과 2가지 관점에서 품질변화가 일어난다. 즉, 융점은 높아지고 산화와 향미변패는 억제된다. 원래에는 융점상승을 위한 목적으로 사용되었다. 그러나 연질 마아가린을 생산하는 경향으로 바뀌고 있고 관유의 이용성이 증가하자 안정성의 증진면에서 수소첨가 반응의 비중이 높아지고 있다.

수소첨가 반응은 반응탱크의 기름에 촉매분말을 첨가하여 실시한다. 기름에 들어 있는 불순물은 촉매의 방해물이 된다. 유지 1kg당 유황함량 5mg은 13m²의 니켈의 표면을 불가역적으로 불활성화 한다. 수소첨가반응후 촉매의 여과에 의한 제거를 위하여는 입자의 크기가 최소한도 5nm이래야 한다. 이 크기의 고품의 니켈입자는 약 0.15m²/g의 표면적을

가지고 있어서 기름 kg당 87g의 니켈이 불활성화되며 이것은 비경제적이고 실용성이 없다. 따라서 실용적인 모든 촉매는 내부표면적이 많은 다공성 입자라야 한다.

천연 액상유는 1,2 또는 그 이상의 2중결합을 가진 불포화지방산을 함유하고 있어서 수소첨가반응에서 반응성이 각기 다르다. 여기서는 2중결합이 3개이던 것에 대하여 살펴보자. 반응의 경과나 반응조건에 대한 영향은 아주 복잡하다. 다음과 같은 3가지 선택성의 개념을 사용하는 것이 간편하다. 즉,

선택성 I (Selectivity I, SI)은 linoleic acid로부터 oleic acid에 이르는 유지의 수소첨가와 이성화비(Specific isomerization, Si)는 수소첨가한 2중결합당 형성된 trans 2중결합의 수, triglyceride선택성(S_T)은 triglyceride 1분자당 지방산 사슬의 종류상 차이의 정도, 만일 S_T가 높다면 triglyceride 중의 지방산은 무작위로 분포한다. 만일 S_T가 낮으면 stearic acid의 하나의 S회분을 가진 제품에서 형성된 tristearate의 회분은 S^{*}를 증가하고 극단적인 경우에서 S₁의 값을 가진다. linoleic acid의 제거와 monoenoic acid 및 포화지방산의 형성은 2개의 연속적인 pseudo first-order reaction으로 표시할 수 있다.



여기서 L : linoleic acid, O : monoenoic acid

S : stearic acids

S₁는 S₁=K₁/K₂로 표시할 수 있다.

실제적인 수소첨가 반응의 과정에서 S₁는 천연 불변수가 아니고 그것이 불변이라면 그것은 조성에 차이를 뜻한다. 이에 대한 예견되는 것을 그림 4에 표시하였다.

그림 4에서 S₁가 다른 linoleic에스테ルの 수소첨가시 계산된 지방산 조성을 얻을 수 있다. 특정한 값의 유의성은 다음과 같다.

S₁=0 : 모든 분자는 stearic acid를 통하여 바로 반응한다. 이 위치는 낮은 온도와 높은 압력하에서 Pt촉매로써 수소첨가화가 시도된 것이다.

$S_1=1$: linoleic과 oleic의 반응의 기회가 동등하다.

$S_1=2$: 2중 결합당 동등의 반응기회 : linoleic acid는 oleic acid에 비해서 2배이다.

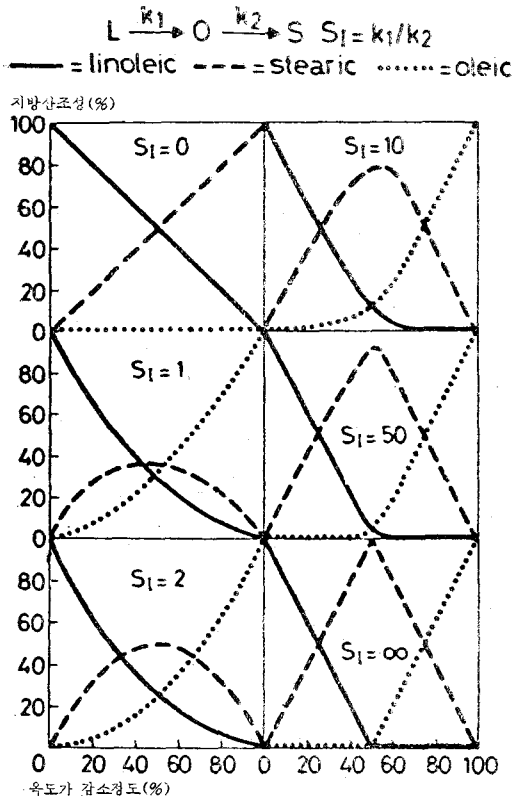


그림 4. linoleic 에스테르의 수소첨가반응에서 이론적인 조성 곡선

일반적으로 5~100의 중간값은 니켈촉매를 쓸 경우 얻을 수 있다.

그림 4는 S_1 의 값이 낮을때 stearic acid의 형성은 아주 초기에 시작되는 반면 S_1 값이 높을때 그의 형성은 linoleic acid가 거의 없어질때까지 일어나지 않는다. monoenoic acid는 최대로되고 이것은 선택성이 높을때 높은 값에 도달한다.

triglyceride의 선택성은 정량적으로 표시하기는 더욱 어렵다. 만일 제품의 triglyceride 조성이 결정된다면 이 조성의 nonrandomness의 정도로 S_T 를 나타낼 수 있다. 이러한 것은 그림 5와 같으며 여기서 실선은 $S_3=S^*$ (높은 S_T)와 $S_3=S$ (낮은 S_T)의 극단적인 경우를 나타낸 것이다.

a: Perfect triglyceride selectivity $S_3=s^3$
 b: Lowest possible triglyceride selectivity $S_3=s$
 $S_T = \frac{s-S_3}{s-S^*}$ equals 1 on curve a, 0 on curve b, 0.5 on curve c

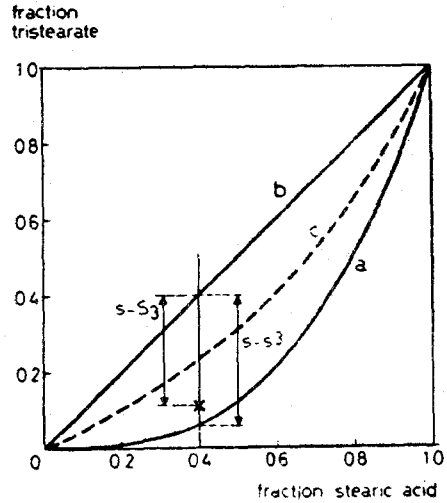


그림 5. Triglyceride 선택성 S_T 의 정의

$S_1=\infty$, Stearic acid 형성이 저해되고 이 경우 Cu촉매의 수소첨가화 반응에 접근된다.

$$S_T = (S - S_3) / (S - S^*)$$

위 식은 $S_T=1$ 일때 이상적인 곡선에 접근한 정도를 나타낸 것이다.

III. 제품의 특성과 선택성에 미치는 촉매의 종류와 반응 조건의 영향

식용유지의 수소첨가는 3개의 相이 필요하다. 즉 고체 촉매, 비휘발성 액체인 triglyceride, 기름에 잘 용해되지 않는 수소가스등의 3상이다. 각 相들간의 질량의 이동은 촉매표면 근처의 반응물의 실제적인 농도와 이 농도는 반응의 선택성과 반응속도를 결정하기 때문에 대단히 중요하다. 그래서 여기서는 수소와 triglyceride의 이동에 대하여 살펴보자.

1. 수소의 이동과 농도

기포형태로 분산되어 있는 수소는 기름에 녹아 촉매표면에 도달한다(그림 6).

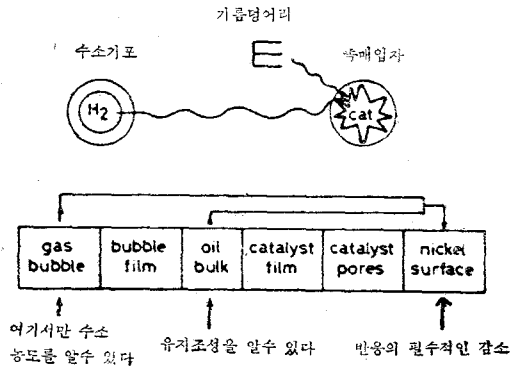


그림 6. 유지수소첨가 반응 중 반응물질의 이동

기름속에 渦流를 이루면서 침투하는 기포는 기름층으로 둘러싸이고 용해된 수소는 그 층을 분자확산에 의해서 침투하지 않으면 안된다. 그렇게 하여 역시 기름으로 둘러싸인 촉매입자에 도달하여 닉켈표면에 확산되고 표면에 흡수된다. 그 다음에야 불포화지방분자와 반응한다.

두 기름 피막을 통하여 확산이동하는 데에는 이동 속도에 비례하는 농도구배 (concentration gradient) 가 요구되고 이것은 수소첨가반응속도와 같다. 반응계에서의 수소농도와 촉매의 농도 관계는 그림 7과 같다.

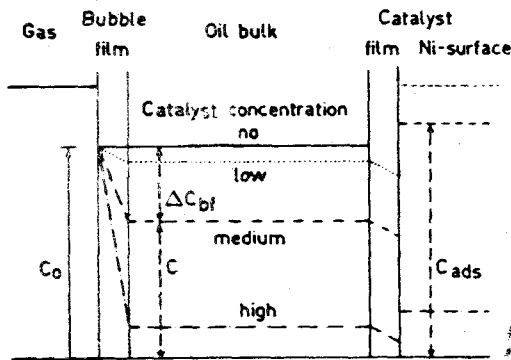


그림 7. 액상유증에 녹아 있는 수소의 농도(교반된 기름을 통한 가스의 기포화)

촉매농도가 높아질수록 수소첨가반응속도가 빨라지고 농도구배가 급경사를 이룬다. 닉켈부근의 용해된 수소의 실제적인 농도는 취해진 가스압력에서 포화농도의 일부이다.

촉매농도가 높을 때는 그것은 0에까지 도달할 수 있다. 그래서 얼마만큼의 농도가 다른 반응조건에 영향을 미칠 것인가를 예견할 수 있다. 우리는 이미

촉매농도가 증가함에 따라서 가스농도가 감소함을 보았다. 교반조작을 더하게 되면 기름층의 기포를 미세하게 하고 확산할 수 있는 계면이 증가하며 그렇게 되면 요구되는 농도구배도 완만해 지고 용해된 수소농도는 증가하게 될 것이다. 수소가스압력이 높으면 그림 7에서 보는바와 같이 모든 농도가 증가할 때의 효과와 같다. 온도를 상승시키는 것은 지금까지 살펴본 물리적인 이동보다 닉켈표면의 화학반응을 훨씬 더 촉진시킨다. 공급보다 요구량이 증가하여 닉켈표면근처의 용해된 수소농도의 부족현상을 일으키게 될 것이다.

촉매표면 부근의 수소농도를 낮추는 조건은 동시에 S_1 와 S_i 를 증가시킨다(표 1).

[표-1] 촉매표면근방의 용해된 수소농도와 S_1 , S_i 의 선택성에 미치는 반응조건 영향

증 대	영 향	H ₂ 농도		
		S_1	S_i	
공급증대	압력	+	-	-
	교반강도	+	-	-
	온도	-	+	+
수요증대	촉매량	-	+	+
	촉매활성	-	+	+
	기름의 불포화도	-	+	+

촉매근처의 용해된 수소의 농도가 높으면 흡착된 수소로 닉켈표면이 많이 덮일 것이다. 선택성은 monoenoic acid 보다 닉켈표면에 보다 강하게 결합된 다불포화지방산에 의해서 야기되며 기름중 그들이 상당량이 남아 있는한 다불포화지방산이 표면을 독점함을 알 수 있다. 처음에 닉켈표면에 접근하는 어느 지방산이나 하나의 2중결합 즉, 두 탄소원자와 표면에서 결합한다. 만일 수소가 표면을 많이 덮고 있으면 흡착된 2중결합에서 수소첨가 반응이 신속히 일어날 것이고 선택성도 낮아질 것이다. 많은 부분이 cis monoenoic acid로 바뀌고 따라서 특정한 이성화 또한 적게 일어날 것이다. 그러나 만일 수소가 표면을 적게 덮고 있다면 흡착된 linoleic acid 부분은 활성인 methylene기로부터 수소원자를 방출하게 될 것이다. 이와같이하여 3탄소원자가 닉켈에 결합될 것이다. 제 2의 2중결합이 닉켈표면에 가깝게 되고 그것과 결합할 수 있다. 이러한 상황이 농후하면 oleic과 linoleic acid의 결합력은 크게 달라지고.

흡착된 linoleic acid에 의해서 표면을 독점하게 될 것은 분명하다. 그 결과 흡착된 linoleic acid는 수소를 흡수할 것이고 그러나 이것은 2중결합계의 한 쪽 끝에서 일어나 공액의 흡착형태의 9,11 또는 10,12-octadecadienoic acid를 생성한다. 이러한 조건하에서는 약간의 공액의 지방산이 수소첨가 제품에서 발견된다. 또한 monoene의 cis와 trans 어느 것이나 2중결합의 분포는 이러한 가정과 일치한다.

초기에 형성된 trans형의 지방산은 충분한 linoleic acid가 존재하는 한 linoleic acid로 부터 비롯된다. 왜냐하면 초기에 존재하는 oleic acid는 표면으로부터 떨어져나가고 이것은 수소첨가도 되지 않고 이성화도 되지 않는다.

2. Triglyceride의 농도와 이동

촉매입자는 다공성이고 이러한 공격은 큰 triglyceride 분자를 공격의 안이나 밖으로 확산이동하는 문제를 제기하였다. 만일 이들 공격이 길고 좁다면 확산은 느릴 것이고 현저한 농도구배가 공격을 따라 형성될 것이다. 중간형성물인 oleic과 isolinoleic acid는 공격의 안에 위치하고 Poly unsaturated acid는 부족되게 될 것이다. 공격내부의 조성은 액체중의 조성을 증가하게 된다.

니켈표면은 어떤 불포화산도 보지 않으므로 그 표면의 특징은 일어나지 않고 수소첨가화반응 초기에 포화산과 triglyceride가 형성되며 S_1 가 낮고 triglyceride선택성이 낮다. 극단적인 경우 공격안에 들어가는 분자는 tristearate로 바뀌고, $S_1=0$ (그림 4), $S_T=0$, 그리고 제품중의 tristearate획분은 Stearate 획분 S와 같다.

또한 수소농도는 공격의 이동효과를 갖는다. 수소농도가 높을때(고압, 격렬한 교반, 낮은 온도, 촉매농도가 낮음) 공격내의 수소첨가속도는 증가하고 triglyceride 농도구배는 급경사를 이루며 S_1, S_T 및 S_2 는 낮아진다.

수소와 triglyceride에 관한 이동 한계의 복합적인 영향은 수소첨가반응 조건에 관한 서로 다른 선택성의 영향을 잘 설명해 준다. 그러면 이러한 선택성들이 제품의 특성에 어떻게 영향을 미치는지 알아보다

록 하자.

3. 융해현상에 미치는 선택성

모든 지방은 복잡한 혼합물이고 고형물지수(Solid Content Index, SCI)—온도곡선으로 나타낼 수 있는 용점의 범위를 가지며 이 곡선에서 SCI는 dilatometry나 pulse NMR에 의해서 측정되는 고형분의 %로 나타낼 수 있다. 융해현상에 관한 요구사항은 최종제품에 따라 달라진다.

대부분의 제품 특히 마아가린, 제과용지방, 아이스크림용지방 등은 체온에서 SCI가 0에 가까운 것이 바람직하다. 왜냐하면 고형지방은 입안에서 좋지 않은 촉감을 주기 때문이다. 특히 tristearate (S_3)와 distearate-elaidate (S_2E)는 37°C에서 SCI 값을 높여 준다. 위의 제품들에서 입안에서 차가운 효과를 주는것이 바람직하며 이것은 체온과 높은 온도에서 많은 부분의 지방이 녹을때 얻을 수 있는 효과이다. 주로 E, SE, S_2O 및 SOE 는 이 온도범위내에서 SCI에 기여를 한다.

이들 지방들은 수소첨가 반응중 중간 생성물들이고 S_1, S_T, S_2 의 높은 값은 이들 중간 생성물의 형성을 촉진함과 동시에 불필요하게 용점이 높은 triglyceride의 형성을 억제한다.

한편 제빵용 지방에서는 용점이 높으면 빵을 굽는 초기에 반죽의 안정성과 골격을 유지하는 데에 유리하다. 그래서 이러한 제품들을 위해서는 선택성이 적은 수소첨가반응이 바람직하다.

튀김유의 경우는 튀김제품의 외관이나 입안에서의 촉감면에서 용점이 높은 것은 바람직하지 못하며 따라서 높은 선택성이 바람직하다.

냉장고에서도 투명해야 하는 식용유는 5°C에서 SCI가 가능하면 낮아야 한다. 대두유와 같이 안정성이 좋지 못한 기름은 안정성을 개선하기 위해서 때로는 약간 수소첨가를 한다. 일반적으로 5°C에서 SCI가 너무 높으면 winterize를 행한다.

그림 8에서는 선택성이 높은 경우($S_1=50$)와 낮은 경우($S_1=4$)의 대두유의 수소첨가반응을 위한 SCI와 온도관계곡선을 나타내고 있다. 또 그림 9에서는 어떤 것을 얻을 수 있고, 또 그렇지 않은가를 보여준

다. 선이 그어져 있는 부분은 어떤 것에 접근하기 쉬운가를 보여주고 보다 치밀하게 선이 그어져 있는 부분은 유용한 제품을 함유하고 있는 부분이다. 수소첨가반응이 보다 선택성이 있는 경우 SCI 20/30절은 오른쪽으로 이동한다. 왼쪽의 직선은 선택성이 전혀 없다.

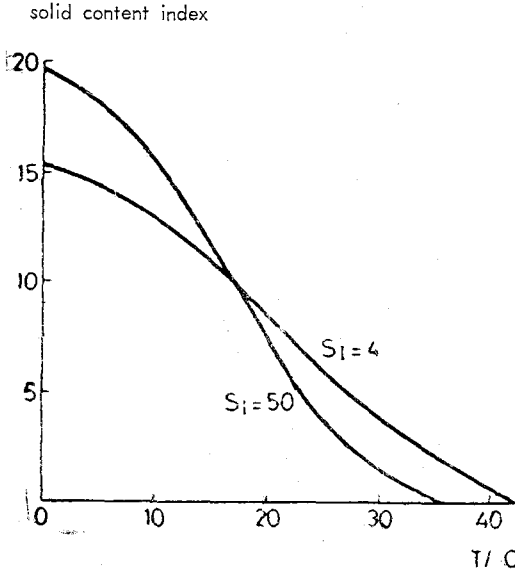


그림 8. 선택성이 다른 조건하에서 요오드價 95로 수소첨가한 대두유중의 온도와 SCI곡선

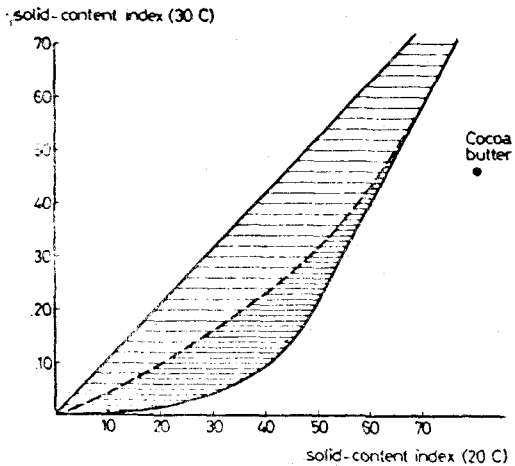


그림 9. 대두유로부터의 수소첨가 제품 (20°C와 30°C에서의 SCI를 비교하기 위해서 코코아버터의 SCI 20/30을 함께 표시하였다)

4. 제품의 안정성에 미치는 선택성의 영향

기름의 향미의 안정성은 매우 복잡하다. 불쾌취의 발생은 산화적인 분해에 의해서 비휘발성인 triglyceride로부터 알데하이드를 생성하는데 기인된 것이

다. 자동산화의 최초의 침해는 지방산 사슬의 2중결합간에 있는 활성의 methylene기에서 일어난다. 그래서 산화속도는 불포화도에 비례해서 증가한다. 그 양상은 여러 미량성분의 존재때문에 복잡하다. Cu, Fe, Mn과 같은 금속은 아주 낮은 농도에서 까지도 활성촉진 작용을 한다. 어떤 산화생성물은 자동산화를 촉매하는 역할을 하므로 기름의 전처리과정이 중요하다. tocopherol과 같은 성분은 항산화작용을 하여 산화의 진행을 억제한다. 인간의 감각기관은 모든 휘발성 산화물에 대한 반응이 일정치 않고 따라서 산화도와 불쾌취의 함량관계는 매우 복잡하다. 일반적으로 불포화 알데히드가 포화된 알데히드보다 불쾌취가 심하다는 것 이외에는 일정한 범칙이 없고 2중결합이 많은 사슬에서 불포화 알데하이드가 생성됨은 물론이다. 따라서 기름중 linolenic acid의 존재는 안정성에 결정적인 역할을 하고 불포화도가 높은 어유 등은 보다 불안정하다.

선택적인 수소첨가반응에서처럼 다불포화산을 선택적으로 제거하는 것은 자동 산화 중에 형성되는 불포화알데히드를 줄일 수 있다는 것은 분명하다. 그래서 선택적인 수소첨가는 향미 안정성을 개선한다. 그러나 선택성 S₁가 높을 경우는 그렇지 않으며 이성화를 촉진하는 경향이 있다. 때로는 선택적인 수소화제품에서 불쾌한 불포화 알데히드를 생성하는 특정한 전구체인 산의 존재 때문에 딱딱한 불쾌취를 낸다. 수소첨가반응에서 형성된 이들 산은 2개 이상의 methylene기를 가지는 2개의 2중결합을 가져서 그들의 선택적인 수소첨가 반응은 비 효과적이다. 특히 2중결합의 하나가 trans-configuration을 하는 경우 산은 딱딱한 향미의 전구체가 된다. 이렇게 복잡하므로 어떻게 경화시키는 것이 가장 안정한 가는 일률적으로 이야기할 수 없다.

5. 불필요한 반응의 예방

이상의 용해현상과 향미 안정성에 미치는 선택성의 영향에 관하여 살펴본 바와 같이 대부분의 경우 높은 선택성이 바람직하다. 촉매에 낮은 수소농도로 반응이 일어날 수 있는 조건을 선정하므로써 선택성은 증가한다. 극단적인 경우 니켈표면에 공액중간산

물이 형성되는 것이 바람직하다. 그러나 수소첨가반응에 의해서 이것을 제거하는 것은 수소의 부족에 의해서 늦추어진다. 그래서 니켈표면에서 공액중간산물의 체제시간이 길어지고 중합이나 환상화(cyclization)와 같은 바람직하지 못한 부수적인 반응이 일어난다. 이러한 반응의 기회는 높은 온도와 고도로 불포화된 기름에서 가장 많아진다. 이러한 것을 방지하는 하나의 방법은 수소첨가반응 초기에서 반응온도를 150°C이하로 함으로써 성취된다.

IV. 수소첨가에 관한 기술적인 문제

1. 재료들

반응속도를 늦추고 촉매 소비량을 많게 하여 선택성을 억제하는 촉매독을 방지하기 위하여 기름은 탈납, 알칼리중화, 탈색 등 정제 조작을 잘해야 하며 탈색과정은 생략할 수도 있다. 수소는 99.5%의 높은 순도라야 하며 수소가 사용되는 동안 반응계에는 불활성 가스가 축적되고 실제로 수소분압이 내려간다. CO, H₂S, 때로는 수증기 등이 촉매독으로 작용하기 때문에 제거해야 한다. 필요로 하는 수소의 순도는 소규모공장에서는 물을 전기분해하거나 대규모공장에서는 탄화수소의 증기 재형성에 의해서 얻을 수 있다. 후자의 경우 적절한 규모로 하게 되면 훨씬 경제적이다. 니켈촉매는 일반적으로 환원된 활성형태로 취급하기 간편하게 입자 또는 탁편상으로 공업적으로 얻을 수 있다. 동 촉매는 활성형이 아닌 건조분말형태로 얻을 수 있다. 수소첨가반응에서 수소에 의해서 환원되고 활성화되는 것은 autoclave 내의 기름중에서 이루어진다.

2. 조 작

건조되고 예비 정제된 기름은 autoclave로 옮겨지고 이때 일부의 가열된 혼합기에서 촉매와 혼합한 다음 autoclave에 넣는다. 교반을 계속하는 동안에 내용물은 증기로 가열하고 120°C에서 수소를 공급한다. 원하는 정도의 수소첨가 반응이 일어나면 내용물을 100°C이하로 냉각하고 여과한다. 여과하는 기름은 현탁되거나 용해된 형태로서 니켈을 10mg/kg 함유한다. 일차 정제후 니켈함량은 0.1mg/kg 이하

가 되어야한다. filter press로부터 촉매는 혼합기에 보내서 재사용한다. 여러가지 방법으로 재사용하고 새로운 촉매를 첨가하는 것이 실행되고 있다. 그러나 너무 많은 재사용은 여과시간을 연장한다

3. 回分式 수소첨가 반응장치

여러가지 원료나 목적하는 최종제품의 차이 때문에 연속식 수소첨가반응의 적용은 제한되고 있다. 따라서 대부분의 수소첨가는 회분식 autoclave에서 행한다. 이러한 autoclave는 5~20톤의 원통형 가압장치이다. 높이와 지름의 비율은 약 2, 액체 첨가량은 1.5이고 용기는 중앙교반축을 부착하고 둘 또는 그 이상의 교반장치를 가지며 특히 터어빈형의 교반장치가 좋다. 내용물의 높이는 교반기가 너무 깊게 잠기지 않도록 해서 위의 공간으로 부터의 수소가스가 기름내부로 빨려들어가서 미세한 기포로 분산하도록 한다. pipe coil은 수소첨가전에 증기가열이나 물로 냉각하여 상당한 가열 반응을 억제하고 수소첨가가 완료된 후 여과하기 적당한 온도로 냉각한다.

두가지 형태의 배열이 일반적으로 쓰인다. 즉 가스순환과 dead-endregime이다. 어떤 경우나 수소가스는 교반기 밑의 Spargen로 주입된다. 순환식에서 수소가스는 용기의 위에서 분리기를 통하여 기름, scrubber, 순환펌프, 밑바닥의 가스주입구로 들어간다. 사용될 신선한 가스는 loop에 공급된다. dead-end system에서는 순환 loop가 없다. 즉 교반기에 의존하여 가스를 위쪽으로 분산시키고 또 윗 공간에서 가스를 빨아 들여 가스와 기름의 계면을 크게 해준다.

dead-end식은 기계적으로 간단한 것이 장점이고 순도가 좋은 원료와 충전하는 높이에 주의하면 아주 잘 진행된다. 순환식은 순도, 가스, 기름의 건조도, 충전높이가 위에서 처럼 중요하지는 않으나 여러가지 순환장치 때문에 유지비가 더 든다. 조건의 선정과 선정된 장치의 요구는 반응의 생성열과 필요한 선택성에 의해서 주로 결정된다. 이미 설명한 바와 같이 우리는 촉매의 양, 수소압력, 교반정도등을 동시에 증가시킴으로써 선택성의 향수를 유지할 수 있을 것이다. 이러한 것은 반응속도를 증가시키고 방

출된 열은 곧 실제적인 제약의 요인이 된다. 규모가 큰 autoclave에서는 톤당 냉각면적이 4~5m² 이상 되게 설치하는 것은 어렵다. 합리적으로 얻을 수 있는 교반력은 대략 2KW/ton 수준이다. 열전달계수가 우수하면 최대반응속도는 180°C에서 약 130IV/m이지만 낮은 온도에서는 훨씬 떨어진다. 그래서 실제적으로 적용되는 압력의 범위는 1~6atm gauge이고 따라서 autoclave는 최대압력 10atm gauge의 규모로 설계해야 된다. 완성된 후에는 기름을 plate 또는 frame filter press로 여과한다. 여러가지 여과장치가 있으나 아직도 찌꺼기를 제거하는 것은 손으로 해야 한다.

4. 연속식 수소첨가

이론상 연속식은 여러가지 유리한 점이 있다. 회분식에서 autoclave는 예비 가열기와 여과를 위한 준비 tank로서 작용을 하기 때문에 실제 활용도가 낮다. 연속식에서 예열이나 냉각은 열교환기를 통해서 일어나므로 열의 이용과 장치의 효과적인 이용이 가능하다. 그러나 촉매의 침착에 의한 오염의 위험성이 있다. 실제로 가장 유리한 점은 일정하게 기름을 공급하고 제품의 품질이 회분식보다 일정하다는 것이다. 일단 정상적인 조건이 확립되면 drift는 천천히 조정하고 압력조절에 의해서 반응을 시킨다. 단점은 연속식 장치는 융통성이 없어서 종류가 다른 기름으로 바꾸거나 요구되는 제품이 달라질 경우 약 3시간의 최저 기간이 소요되고 이 기간에는 균일하지 못한 제품이 된다.

사실상 모든 실용적인 연속식 수소화 장치는 여러개의 교반탱크 반응조를 둔다. 연속식에서 만일 하나의 교반탱크를 사용한다면 체재시간이 길어진다. 여러개의 반응조를 연결시킨다면 시간분포곡선은 좁아진다. 가장 실제적인 것으로 5~6정도의 반응기로 충분하다고 생각된다. 그러나 이런 정도로도 분포도 곡선이 넓어진다. 어떤 것은 반응계에 평균체재시간보다 길고 또 어떤것은 짧게 체재한다. 이리하여 제품은 너무 많은 수소첨가된 기름이 포함되거나 또는 너무 적은 것이 된다. 체재시간 분포는 선택성을 저하시킨다. 따라서 SCI-온도 곡선은 같은 요오드가의

경우 회분식보다 연속식이 다소 차이가 될 난다. 촉매 pellet을 충전시킨 column을 수소와 기름을 같은 방향이나 서로 반대방향으로 통과시키므로써 연속적으로 수소첨가를 달성하는 방법이 제안되었다. 그러나 촉매를 pellet을 만들기 위해서 압력을 가하면 내부공간에 변화를 가져와 효율이 적어진다.

5. 반응 종결점의 조절

회분식 조작에서 종결점의 조절은 일반적으로 최종제품의 slip point나 굴절율을 측정해서 꺼내는 것이다. 어떤 기름에서 굴절율은 요오드와 직선적인 관계가 있다. 최종 단계에서 교반 속도를 낮추거나 수소공급을 제한하면 반응은 억제된다.

이와같은 방법으로 잘 이루어지고 있기는 하지만 연속적인 회분식 조작에서 SCI 값은 상당히 다르다. 대부분의 편차는 제품의 요오드가의 편차에 의하는 것이다. 따라서 계속적으로 요오드가나 이와 연관성 있는 정량적인 측정치를 자동으로 기록하는 것이 바람직하다.

이러한 자동기록 장치로서 시판되고 있는 것은 refractometry, densitometry, infrared spectroscopy등이 있으며 IR은 trans형의 산을 연속적으로 정량할 수 있다. 이 장치들의 공통적인 문제는 시료 기름이 움직이는 동안 촉매가 방해작용을 하는 것이다. 그래서 세심한 점검과 유지가 요구되고 폭발 예방에 관한 철저한 조치가 필요하다.

또 다른 방법으로는 수소 소비량을 측정하는 것에 근거를 둔 것이다. 교반장치를 통하여 유출되는 것을 막아야 되며 요즈음은 밀봉장치가 개발되어 이용되고 있다. 연속식 수소첨가와 반응에서는 조절이 간단하다.

V. 니켈외의 촉매에 관한 문제

니켈을 사용하여 수소첨가하는 것이 보편화되었다. 조건의 선정에 의해서 선택성은 어느정도 조절할 수 있고 수소첨가의 종점을 선정할 수 있다. 그 결과 어떤 한 유지 원료로부터 수많은 종류의 수소첨가 제품을 얻을 수 있다. 그럼에도 불구하고 촉매로서의 니켈은 여러가지 제약이 있다.

첫째. S_1 가 극단적인 조건으로 하지 않는 한 일정치 않아서 부 반응의 위험이 있다.

둘째. 니켈촉매는 linoleic acid 보다 linolenic acid를 선택하는 경향이 적다. 그래서 대두유 등을 안정화시키는데 linolenic acid를 제거하기 위해서 상당량의 linoleic acid를 감소시키게 된다. 이 반응에서 상당량의 trans형의 산이 생성되어 기름의 액체 특성을 상실한다.

셋째. 선택성과 이성화는 동시에 수반된다. trans형을 적게 하는 수소첨가 반응 선택성은 불가능하고 튀김유의 안정성에는 장애가 된다.

니켈촉매를 재사용하면 촉매독이 축적되며 이것은 활성을 저해함은 물론 촉매독에 따라서는 선택성, 음·양하전에 영향을 미친다. 유황은 일반적으로 S_1 , S_r , S_2 를 증가시키고 그 결과 많은 양의 trans형의 산이 생성되고 SCI-온도곡선에는 매우 급경사를 이룬다. 그래서 니켈에는 유황이 철저한 촉매독이다.

구리 촉매는 S_1 가 일정하여 응점이 낮거나 보다 액상인 제품을 얻게 된다. 뿐만 아니라 linolenic acid에 대하여 보다 선택성이 강하다. 그래서 대두유의 경우 linoleic acid의 감량이 적어진다(그림 10참조).

구리 촉매를 사용하면 대두유를 수소첨가하여 linolenic acid를 1%이하로 줄여도 아직도 상온에서 액체인 기름을 얻을 수 없다.

구리 촉매의 단점은 니켈촉매에 비해서 활성이 훨씬 적고 선택성을 저하시키는 촉매독에 예민하다. 따라서 재사용이 어렵고 니켈촉매의 5~10배나 더 소모된다. 또한 반응후 구리는 산화를 촉진하므로 철저히 제거해야 한다. 여과잔사중의 지방은 공기중에 노출시키면 쉽게 분해되고 기타 손실이 따른다. 이런 이유 때문에 구리의 사용은 제한되고 있다. 근래에 유사한 선택성의 유리한 니켈-촉매를 개발하였다고 한다.

근년에 여러가지 촉매가 시판되고 있다. 이들은 단일 촉매로 작용하는 천이금속의 가용성 배위결합을 한 복합체 들이다. 그림 11에서 지방산함량과 각종 촉매로 수소 첨가시킨 것을 비교하였다. 니켈은

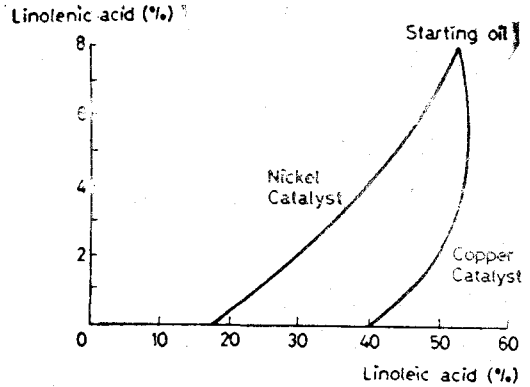


그림 10. 니켈과 구리촉매를 사용한 대두유의 수소첨가 반응에서 linolenic acid, linoleic acid함량 변화 (185°C)

trans형의 산을 최소한으로 생성, 선정하여 결과적으로 S_1 의 손실이 초래된다. 크롬복합체는 매우 개선되었으나, 값이 비싸고 취급하기 불편하여 사용하기는 어렵다.

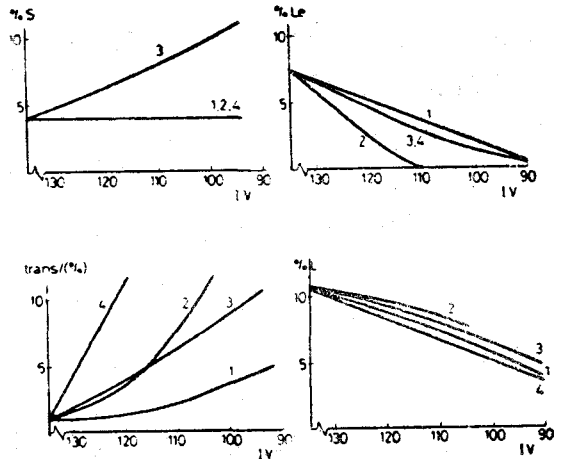


그림 11. 대두유 수소첨가시 촉매의 영향

1: (Arene) Cr (CO)₃, 180°C, 30atm 2: Cu 180°C, 5atm 3: Ni 100°C, 3atm 4: Ni(S), 180°C, 1atm
IV: 요오드가

VI. 맺 음 말

우리 나라의 유지 소비량은 날로 증가되고 있으므로 다양한 가공제품이 생산되어야 겠다. 대두유가 가장 많이 생산되며 따라서 물리적인 硬化가 필요할 것은 물론이지만 향미의 안정성면에서 수소첨가 반응이 요구된다. 이러한 수소첨가의 세부적인 문제들이 제품의 품질이나 가격에 기여하는 바 클 것이므로 보다 면밀하게 하나하나 기술적인 문제들이 개선되어야 할 것이다.