

다이머산 합성 및 공업적 응용성(제1보)

- 점토촉매하에서 다이머산의 합성 -

윤영균 · 정노희 · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과
(1999년 3월 6일 접수: 1999년 6월 10일 채택)

Synthesis and Industrial Application of Dimer Acid(1)

- Synthesis of Dimer Acid with Clay Catalyst -

Young-Kyoon Yoon · Noh-Hee Jeong · Ki-Dae Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ Cheongju 360-763, Korea
(Received March 6, 1999: Accepted June 10, 1999)

ABSTRACT: A synthesis of Dimer acid was studied from a tall oil fatty acid. Catalytic activity measured as reactant conversion in a autoclave reactor increased in accordance with the acidity. The optimization of process conditions were tested by an experimental design method. Optimization synthetic conditions of dimer acid were reaction of tall oil fatty acid during 2 hour at 250°C, used of 7.31 wt% active clay and 1.2~1.4wt% water, and found reation pressure 8~9Kg/cm². The maximum conversion rate was researched 74~76%.

1. 서 론

다이머산은 불포화지방산의 이량체로 고급지방산의 종류 및 중합방법에 따라 생성물이 현저히 다르고, 공업제품에는 이량체 이외에 중합체를 함유하는 것도 있다. 또한 다이머산은 물리화학적으로 다음과 같은 특성을 갖고 있다. 첫째, 다이머산은 저온에서 결정화가 되지 않는다. 둘째, 카르복실기나 다른 활성기들과 짝짓기 어려운 불포화 결합을 갖고 있다. 셋째, 환상고리구조로 유동적이고 탄화수소에 대한 용해성을 갖고 있다. 이러한 특성을 갖은 다이머산은 산소나 황과 반응하여 도료, 잉크, 성형물 및 접착제 등의 응용분야에 다양하게 사용되고 있다. 다이머산은 처음에는 불포화 지방산 메칠에스테르를 열중합한후 분리 제조하였다¹⁾. Goebel^{2,3)}은 적은 양의 물을 첨가하면 불포화지방산이 다이머와 트리머로 300°C 온도에서 빠르게 전환할 수 있음을 알게되었고, Goebel과 그 동료들은⁴⁾ 촉매로

점토를 사용하여 반응온도를 낮출 수 있음을 밝혔다. 그리고 상업적으로 올레산을 사용하여 높은 수율로 다이머산을 생산할수 있게 되었다⁵⁾.

다이머산의 합성은 촉매에 의한 열중합과 탈색 및 정제공정에 의해 이루어진다. 다이머산의 합성 원료는 펄프산업에서 탈지시킨 유지를 가수분해하여 얻은 톨 오일이나 올레산을 공업적으로 사용한다.

공업용 톨 오일에는 불포화 결합이 2개인 리놀레산과 올레산이 일정비율로 섞여있어 촉매에 의한 열중합시 다이머 및 트리머가 생성되나 촉매의 활성이 유지되면서 계속 테트라머 및 폴리머가 생성되리라는 것을 추정할 수 있다. 또한 반응온도가 너무 높거나, 반응시간이 장기간 지속되면 제품의 색이 어두운 갈색내지 검정색으로 되어 제품의 가치를 저하시킨다. 다이머산의 합성 시 반응온도가 상승하면 반응속도가 일반적으로 증가하지만, 270°C 이상에서는 원료나 생성물이 분해되어 반응물이 탄화되거나 부생가스

를 생성시킨다. 반면에 230°C 이하에서는 생성물의 색도는 양호하나 반응속도가 격감하는 것을 실험결과 알수 있었다. 일본특허⁶⁾에서 불포화 지방산 중합시 반응에 영향을 주지 않으면서 제품의 색을 개선하기 위하여 리튬화합물을 조촉매로 사용하였는데 이 경우에도 반응온도가 260°C에서 5시간 반응시킬 경우 제품의 색도가 Gardner 9로서 좋지않았다. 다이머산의 용도가 윤활제, 표면코팅용 경화제 또는 도료의 첨가제인 점을 감안하면 제품의 색 또는 혼탁도는 상품의 가치에 지대한 영향을 준다. 점토촉매 하에서의 다이머산의 합성은 촉매사용량과 합성온도에 따라 다이머로의 전환율이 변환되나 점토촉매 중에 함유되어 있는 Mg, Fe, Ca등의 금속이 지방산과 반응하여 금속 비누를 형성하여 제품의 색상을 검붉은 색상의 제품으로 만든다. 이를 개선하기 위하여 0.5~8%의 알칼리를 첨가하여 반응시키거나, 리튬안정화 처리 점토를 사용하는 방법이 사용되고 있다. McMahon⁷⁾은 1974년 톨지방산을 원료로 1 meq.의 수산화 리튬을 함유하는 4% Alabama blue 점토를 촉매로 하여 250°C에서 4시간 반응시켜 다이머산을 합성하였다고 보고하였다. 또한 윤활제로 사용하기 위한 meadowfoam dimer acids의 합성⁸⁾에서도 조촉매로서 lithium hydroxide를 사용하였으나 수율 또는 다이머산의 조성의 변화는 관찰할 수 없었으나 생성물의 개선에는 훌륭한 개선 효과가 있었음을 발표하였으며, 이때 리튬화합물 또는 다른 구성물의 적당한 비율은 활성백토 촉매 g당 0.5~6meq.사용하였다고 하였다.

본 연구에서는 톨지방산을 원료로 생성물의 색도가 양호한 다이머산을 높은 수율로 합성하기 위하여, 연구목표는 촉매의 활성도가 다이머산의 전환율에 미치는 영향과 부산물 생성의 억제에 의한 다이머산의 전환율을 최대로 하기 위한 합성조건을 연구하는 것으로 실험계획을 수립하여 실험을 하였다.

II. 실험

1. 시약및기기

다이머산의 합성 원료로는 리놀레산이 34%, 올레산이 45% 함유한 공업용 톨지방산인 Unichem사의 AFL(Unichem사의 상품명)을 사용하였고 촉매로는 Engelhard사의 활성백토 F-24를 사용하였으며, 제품정제 시 색도향상에

의한 제품품질 개선을 위하여 조촉매로서 탄산 리튬 1급 시약을 사용하였다. 그리고 그 밖의 시약들은 일급시약을 사용하였고, 물은 증류수에 과망간산칼륨을 가하여 끓인 다음 재증류하여 이온교환수지를 통과시킨 후 사용하였다. 다이머산의 전환율에 대한 정량을 위하여 도남개발(주)Gas chromatography(Model No. DS 6200)를 사용하였다.

2. 다이머산의 합성

다이머산의 합성은 원통형(내경200cm × 길이 800cm) SUS316관으로 제작한 고압반응기를 사용하였고 이 반응기 내부에 냉각수 순환용 코일과 반응물과 촉매를 잘 교반할 수 있도록 2개의 리본형 교반날개를 설치하였으며 합성장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 다이머산 합성시 최대 전환율과 상업화에 용이한 적절한 반응압력을 얻을 수 있는 배합비를 알기위하여 촉매량과 반응물중의 수분의 함량을 실험인자들로 하고 반응압력과 전환율을 응답인자로 정하여 L9 parameter design method 에 의해 실험을 설계하였으며 이에 따라 각 실험회수에 맞추어 다이머산의 합성은 우선 먼저 반응기에 톨 지방산을 넣고 촉매와 조촉매를 각각 정확히 정량하여 첨가한다. 톨지방산에 촉매 및 조촉매를 분산시키고, 반응물에 질소를 치환시키기 위하여 반응기 내에 질소가스를 통하면서 약 10분간 반응물을 교반해 준다. 그후 질소치환장치의 인입 및 배출구를 잠근 후, 온도조절장치를 통해 반응온도를 250°C로 설정한 후 1시간 30분 동안 반응기 내의 반응물의 온도를 250°C까지 가온한 후, 교반속도 900~950rpm에서 2시간동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 냉각 순환장치를 이용하여 반응물의 온도를 상온으로 한다. 그리고 반응이 진행되면서 변화되는 반응물의 조성을 측정할 필요가 있을 때 반응온도를 100°C이하로 하고 10ml정도의 시료를 반응기에서 채취하여 가스 크로마토 그라피로 정량 분석하였다. 회수된 미반응 모노머로 다시 다이머산을 합성할 때에도 처음 톨 지방산을 원료로 다이머산의 합성시와 같은 방법으로 합성하였으며 미반응 모노머를 원료로 사용할 때는 1차 및 2차 회수된 미반응 모노머를 합하여 함께 사용하였다.

Table 1에 실험계획에 의해 설계된 실험인자, 수준, 범위, 횟수, 순서를 도표화하였다.

Table 1. Experimental Design for Dimer Acid Synthesis

Design Factors	Design Results
Experimental Variables	Catalyst Weight(%), Water Weight(%)
Response Variables	Dimer conversion Rate(%), Reaction Pressure(Kg/cm ²)
Design Level	3 Levels
Reaction Temperature	250°C
Reaction Time	2Hr
Number of Runs	9
Run Order	Randomization

3. 다이머산 분리정제

(A). 미 반응 모노머 1차 회수

다이머산의 합성 반응물 중에는 반응중 생성된 물과 미 반응모노머 그리고 촉매가 혼합된 상태로 존재한다. 반응물중의 미반응 모노머와 물은 Fig.1의 합성장치를 이용하여 회수하였다. 반응이 완료되면 냉각수를 순환시켜 반응물의 온도를 25~30oC로 한 다음 이동용 아스피레이터로 반응기내 압력을 50~60mmHg로 감압한 후 반응물의 온도를 110oC에서, 30분간에 걸쳐 가온시켜 미반응 모노머를 증류수기로 증류하여 받아낸다. 이때 얻어지는 미 반응 모노머는 올레산의 이성체인 엘라이드산이 함유되어 있어 상온에서 일부 고체화 되므로 증류수기의 자켓에 60~70oC의 온수를 순환시켜 용해 후 회수하였다.

(B). 알칼리 금속비누 제거 및 촉매여과

(A)에서 미반응 모노머와 물을 제거한 후, 반응중 불지방산과 촉매에 의해 부생된 알칼리 금속 화합물을 제거하고, 반응열에 의해 생성된 산화물을 제거하기 위하여 인산 및 카오린을 각각 불 지방산의 1.5~2.0%양을 계량하여 반응물에 첨가 후 반응물의 온도를 110oC로 가온한 후 1시간 동안 숙성한다. 다음은 Fig.1의 촉매여과 장치에 여과포를 장착하고 여과기의 자켓에 90~95oC의 온수를 순환시키면서 진공펌프로 감압 하에 반응물을 여과기로 내려 촉매 및 탈색용 카오린을 여과해낸다. 여과하여 얻은 반응물은 수득량을 계량한 후 가스크로마토 그래피로 분석하였다.

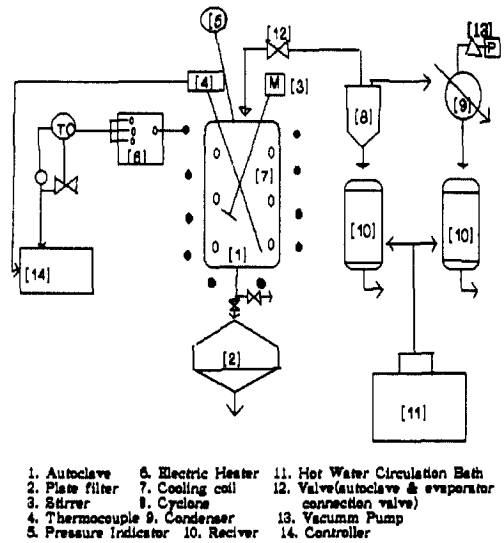


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus of dimer acid

(C). 미 반응 모노머의 2차 회수

(B)에서 얻어진 반응물 중에는 반응에 참여하지 않은 올레산등의 미반응 모노머가 잔존하고 있다. 이 미반응 모노머를 회수하여 다음 반응에서 사용하기 위하여 Fig.1의 증류장치에 (B)에서 얻어진 반응물을 넣고 진공펌프로 5~10mmHg로 감압 하에 반응물의 온도를 220oC까지 가온시켜 증류한 다음 모노머를 회수하였다. 회수된 수득량을 계량한 후 합성된 다이머산의 조성과 모노머의 함량을 가스크로마토그래피로 정량분석 하였다.

4. 다이머산의 분석 및 전환율 계산

톨 오일의 다이머화 반응을 통해 생성되는 반응생성물과 회수된 모노머의 화학적 조성분석은 도남개발(주)의 가스크로마토 그래피를 사용하여 분석하였다. 이때 정량 분석에 사용된 컬럼은 5% phenyl(equiv.) polycarborane-siloxane에 의해 내부 코팅된 10m길이의 HT-5 캐피러리 컬럼이 사용되었다. 내부 표준물질로는 Aldrich사의 시약특급(99%)인 스퀴알렌을 사용하였으며 반응물과 모노머를 BF₃-메탄올로 메칠 에스테르로 만든 후 내부표준 물질을 기준으로 하여 정량분석을 하였다.

다이머산의 전환율은 가스크로마토 그래피에 의해 분석된 반응물중의 잔존 모노머의 함량을 투입된 모노머양에서 감한 값을 백분율로 계산하였다. 또한 다이머와 트리머의 비율은 정량분석된 다이머와 트리머의 함량의 비율로 계산하였다.

5. 촉매의 활성도 분석

불포화 지방산의 다이머화 반응에 있어서 영향을 주는 최적의 촉매선택은 다이머 화합물의 제조에 있어서 중요하다. 일반적으로 촉매의 산성도(산의 종류, 산의 세기)가 반응의 활성도에 영향을 미치는 중요한 인자로 알려져 있으며 이 밖에 반응생성물의 선택성은 촉매의 세공구조와 세공의 크기 등이 중요한 인자로 작용하는 것으로 생각되고 있다. 반응의 활성도에 가장 중요한 인자로 판단되는 촉매의 산성도를 측정하는 방법은 다음과 같다. 촉매의 산성도⁹⁾는 점토 1그램과 반응하는 수산화 칼륨의 미리당량수로 나타낸다. 먼저 시료를 넣지 않은 250ml 삼각플라스크에 KOH에탄올 용액 10ml를 넣고 여기에 페놀프탈레인 지시약 1ml를 첨가하고 0.1N HCl용액으로 적정하여 사용된 염색용액의 부피를 측정한다. 다음 활성백토를 각각 1g씩 정확히 평량하여 250ml의 삼각 플라스크에 넣고 0.1N KOH 에탄올 용액 50ml를 각각 넣은 후 상온에서 웨이킹 베스에서 30분간 천천히 교반해준다. 다음 여과하여 처음 여과액 10ml를 버린 후, 여과액을 10ml씩 분할하여 250ml의 삼각 플라스크에 넣은 후 페놀프탈레인 지시약 1~2 방울을 넣고 교반하며 0.1N HCl 용액으로 적정한다. 적정액이 무색이 되는 점을 종말점으로 잡아 HCl용액의 소요량을 측정하여 산성도를 계산한다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 촉매의 활성도 영향

다이머산 합성시 촉매로 사용된 활성백토의 산성도와 다이머산으로의 전환율 관계를 알아보기 위하여 활성백토촉매의 사용량을 톨 오일의 4wt% 사용하여 반응온도 230°C에서 6시간 반응시켰을 때를 기준으로 촉매의 활성도를 비교하였다. 이 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

실험결과 촉매의 산성도가 11.1로 가장 높은 엔겔하드사의 F-24가 다이머산으로의 전환율이 42.1%로 가장 높았으며 산성도가 4.4로 낮은 Junsei clay의 경우 전환율이 30.1%로 가장 낮은 것으로 나타났다. 이 결과는 동일량의 촉매 사용시 산성도가 높은 활성백토가 가장 활성도가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 활성도가 높은 산성백토를 사용하여 다이머산을 합성하면 높은 전환율을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Table 2. Conversion Rate of Dimer Acid with Clay Acidity

Active Clay	formura	Acidity	Conversion Rate(%)
Engelhard Clay	Granule	11.1	42.1
Sawa Clay	"	7.8	36.4
Junsei Clay	Powder	4.4	30.1

2. 반응온도 및 반응시간

다이머산 합성시 반응온도는 촉매의 사용량, 반응시간과 함께 원료인 톨 오일의 다이머산으로의 전환율에 매우 중요한 변수이다. 본 연구에서는 일정온도에서 최대의 다이머산으로의 전환율 일으킬 수 있는 반응시간을 구하고자 하였다. 촉매인 F-24를 톨 오일의 4wt%와 8wt%를 사용하고 반응온도 230°C와 250°C에서 2~4시간 반응시킨 결과를 Table 3에 나타내었다.

촉매량이 4wt%의 경우 230°C에서 2시간 반응시킬 경우 다이머산의 전환율은 20.8%에 불과하나 반응시간이 3시간과 4시간으로 길어짐에 따라 다이머산으로의 전환율은 48%선으로 증가된다. 그러나 반응시간이 3시간과 4시간의 경우는 전환율에서 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 8wt% 촉매사용 경우는 250°C에서 반응시킬 경우 반응시간이 2시간의 경우와 4시간의 경우가 모두 전환율에서 큰 차이가 없는 52%~55%로

고했다.

본 연구에서는 물의 함량이 톨 지방산의 1.2 wt%인 경우 촉매의 양이 5.59wt%에서 7.31 wt%로 증가됨에 따라 다이머산으로의 전환율이 60.8%에서 79.2%로 증가하나, 물의 함량이 1.6wt%와 2.0wt%의 경우에는 촉매량의 증가와는 관계없이 다이머산으로의 전환율이 각각 67.9%에서 69.5% 그리고 68.7%에서 69.9%로 거의 비슷한 것으로 나타났다. 이는 촉매의 양과 물의 함량이 다이머산 전환율에 복합작용을 일으키는 것으로 생각된다. 이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 촉매량이 7.31wt%을 사용하고 물의 함량이 1.2~1.4wt%을 사용할 때가 다이머산으로의 전환율이 74~76%로 가장 좋은 것으로 나타났다.

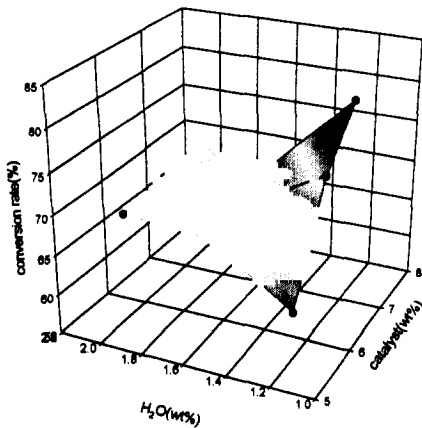


Fig. 3. Optimum conversion rate of dimerization reaction.

3-2. 반응물중의 물의 함량이 반응압력에 미치는 영향

다이머산 합성시 소량의 물이 반응물 중에 잔존하면 촉매의 활성화에 도움을 주어 다이머산으로의 전환율이 높아지지만, 반응압력을 올려주어 제조공정을 조절하는데 한 변수로서의 역할을 한다. 그러나 촉매량과 반응물중의 물의 함량에 따라 반응압력이 좌우되므로 실험실적 합성에서는 반응설비 및 반응조건을 확립하는데 장애가 없지만 상업화 공정개발 시에는 반응압력을 너무 높게 설정되면 양산화시 투자비가 높

게 되고, 공정설계 시 고도의 설계기술이 필요하게 된다. 따라서 최대 전환율이 얻어지는 조건과 반응압력과의 상관관계를 구하는 연구가 필요하게 된다.

L9 Parameter design method 에 의한 다이머산 합성시의 반응압력을 분석한 결과 물의 함량 1.2wt%~1.4wt%의 경우 촉매량 6.31wt%에서 최소반응 압력인 7Kg/cm이 나타났으며, 물의 함량이 2.0wt%의 경우 촉매량 7.31wt%에서 최대반응 압력인 12Kg/cm이 나타났다. 이 결과를 "Disign Expert"에 의해 분석하여 최소의 반응압력에서 최대의 전환율을 얻을 수 있는 상관관계를 구하였다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

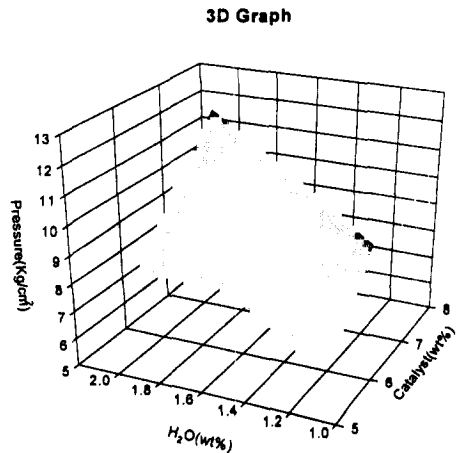


Fig. 4. Optimum condition of catalyst and water content as a function of pressure

V. 결 론

1) 다이머산 합성시 주 촉매로 사용된 활성백토의 활성도는 촉매의 산성도가 증가함에 따라 증가하나, 물의 함량이 1.2wt% 이상에서는 촉매량을 증가시켜도 활성도가 크게 증가되지 않았다.

2) 다이머산 합성시 최적조건은 실험계획법으로 실험한 결과, 촉매의 조성이 원료인 톨지방산에 대하여 활성백토 7.31wt%, 물함량 1.2~1.4 wt% 일 때 다이머

산 전환율 74~76%의 결과를 얻었으며 이때 반응압력은 8~9 Kg/cm이었다.

요 약

물지방산을 원료로 다이머산을 합성하는 연구를 수행하였다. 고압반응기에서의 반응물질의 전환율로 측정된 촉매의 활성도는 촉매의 산성도가 증가함에 따라 증가하였다. 최적 합성조건은 실험계획법으로 실험한 결과 반응온도 250℃에서 2시간 반응시키는 조건에서 활성백토와 물의 함량이 각각 7.31wt%와 1.2~1.4wt%를 사용할 때로 나타났으며, 이때 반응압력이 평균 8~9 Kg/cm² 전환율이 최대 74~76%가 되었다.

감 사

본 연구는 1997년도 통산산업부 공업기반 기술 연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. F. Bradley and W. B. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 86 (1941)
2. C. G. Goebel., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **24**, 65(1947).
3. C. G. Goebel.,(Emery industries), *U.S.P.*, 2,482,761(1949).
4. F. O. Barrett, C. G. Goebel, and R. M. Peters(Emery Industries), *U.S.P.*, 2,793,219 and 2,793,220 (1957).
5. C.G. Goebel(Emery Industries), *U.S.P.*, 2,664,429(1953).
6. 일본특허 공고 昭 42-7477(1967)
7. D.H.Mcmahon and E.P.Crowell, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*,**51**,522(1974)
8. A.S.Douglas and R.Kleiman, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **68**,8(1991).
9. C.L.Thomas, J.Hicky and G.Stecker, *I & EC*,**42**,866(1950)