

Sorbitol로부터 무적제 제조용 고순도 1,4-솔비탄의 합성

류화열 · 문부현 · 주창식

부경대학교 응용화학공학부

(2007년 12월 7일 접수; 2008년 2월 14일 채택)

Synthesis of Highly Pure 1,4-Sorbitan for Preparation of Anti-Fogging Agent

Hwa-Yeal Yu, Bu-Hyun Moon and Chang-Sik Ju

Division of Applied Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 7 December, 2007; accepted 14 February, 2008)

Abstract

In order to develop an efficient way for the synthesis of highly pure 1,4-sorbitan solution from sorbitol, some experimental studies were performed. The reaction showed first order reaction with activation energy of 118.3 KJ/mol. Color of the product solutions changed to brown with reaction temperature and reaction time. The equilibrium contents of 1,4-sorbitan increased with decrease in reaction pressure, but the content of major impurity, sorbite, showed maximum about 550 torr vacuum with H_3PO_4 catalyst. The reasonable catalyst configuration was 0.26 wt% PTSA and 1 wt% H_3PO_2 and optimum reaction temperature and pressure range was 110~120°C and 700~720 torr vacuum, respectively. At optimum reaction conditions, we could obtain white product solutions of highly pure 1,4-sorbitan with sorbite less than 10 wt%. This white product solution is advantageous for preparation of high quality span, anti-fogging agent.

Key Words : 1,4-Sorbitan, Anti-fogging agent, Sorbitol, Span

1. 서 론

PE나 PVC 등의 플라스틱 필름으로 식품을 포장하거나 비닐하우스를 피복하는 경우, 시간이 경과함에 따라 플라스틱 필름 내면에 물방울이 맺히는 현상이 발생하게 되어 식품의 보관이나 작물 생육 환경에 나쁜 영향을 미치게 된다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 방안 중의 하나로 플라스틱 필름에 무적제(Anti-fogging agent)를 첨가하여 필름의 표면

장력을 변화시킴으로서 물과의 친화력을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다^{1~4)}.

무적제는 농업용 비닐하우스 필름 등에 첨가되는 첨가제로, 필름 표면에 응축되는 물방울을 흘러내리게 함으로써 필름의 투명성을 증가시키고 물방울 낙하에 의한 결실 불량 등을 방지해 주는 기능이 있는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라, 비닐하우스 내부로의 광선 투과율을 증대시켜 식물 성장 환경을 개선함으로써 수확량 증대와 작물의 품질 향상에도 큰 기여를 하고 있다^{5~7)}.

그러나 무적제를 첨가한 비닐하우스용 플라스틱 필름의 경우, 무적제가 필름 표면의 물방울을 퍼져 흐르게 하는 과정에서 무적제가 물에 녹아 유실되

Corresponding Author : Chang-Sik Ju, Division of Applied Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6430
E-mail: csju@pknu.ac.kr

는 현상이 나타나게 된다. 이 무적제의 유실량은 무적제와 필름 재질과의 상호친화성, 비닐하우스 주변의 온도, 비닐하우스 내부의 수증기 증발량 등과 깊은 관계가 있으므로 무적상태를 지속하는 것이 매우 어려운 실정이다.

무적제의 기능을 평가하는 특성으로는, 설치 초기의 무적 이행 상태를 나타내는 초기성(early of effect), 설치 후 4~5 개월 동안의 무적 이행 상태를 나타내는 지속성(durability of effect), 실외온도 -20~0°C에서의 무적 이행 상태를 나타내는 저온성(low temperature of effect) 및 실외온도 30~50°C에서의 무적 이행 상태를 나타내는 고온성(high temperature of effect) 등이 있다⁸⁾.

무적제의 종류로는 다가 알코올, 지방산 에스테르계(글리세롤 및 솔비탄계), POE지방산 다가 알코올 에스테르계로 크게 분류되며, 분자쇄의 길이가 긴 지방산 에스테르일수록 고온, 지속성을 나타내는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

현재 무적제로 가장 많이 사용되고 있는 물질은 span(sorbitan monofatty acid ester) 계열의 화합물이고, 주로 소수성의 필름에 첨가되고 있다. Span은 비이온계 계면활성제로, 대부분 당 알코올인 sorbitol을 지방산과 에스테르화 반응시켜 제조하고 있다⁹⁾. 그러나 sorbitol과 지방산을 함께 넣어 합성을 하게 되면 중간물질인 1,4-sorbitan으로의 전환률이 50%를 넘기기가 매우 어렵고, mono-, di-, tri-fatty acid esters 등 여러 가지 부산물이 동시에 생성되기 때문에 순도가 낮은 span이 얻어진다. 이렇게 제조된 순도가 낮은 span을 무적제로 사용하면 필름 내에서의 무적 초기성, 무적 지속성, 무적 저온성 등이 일정하지 못하기 때문에, 수요자들의 많은 불만을 야기시키고 있다.

무적제의 국내 수요는 대단히 많고 다수의 국내 기업에서 무적제를 생산 공급하고 있지만, 대부분 sorbitol을 출발물질로 하여 고온에서 ester화 반응으로 순도가 낮은 span을 제조하고 있는 실정이다.

그러나, 출발물질로 sorbitol을 사용하지 않고 고순도의 1,4-sorbitan을 사용하면 비교적 간단한 방법으로 고순도의 span 합성이 가능하다¹⁰⁾. 이를 이용하여 일부 국내 회사에서 고순도의 1,4-sorbitan을 수입하여 고순도 span을 생산 공급하고 있지만, 원료가 되는 고순도 1,4-sorbitan의 높은 가격으로 인

하여 특수 분야에만 사용되고 있다.

이에 본 연구에서는 sorbitol로부터 span 제조용 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 공정을 개발하기 위한 실험적 조사를 행하였다. Sorbitol 분해 반응의 속도론적 조사를 통하여 반응속도와 활성화 에너지를 산출하고, 감압공정으로 낮은 온도에서 sorbitol의 분해반응을 진행시켰다. Sorbitol 분해반응에 적합한 촉매를 구성하고, 최적 반응 압력과 온도에 관한 조사도 행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서는 합성 원료로 d-sorbitol(Sigma, ≥ 98%)을 사용하였고, 분해 반응의 촉매로는 Junsei社의 PTSA(para-toluene-2-sulfonic acid, 99%)와 Rhodia社의 인산(H_3PO_4 , 85%) 및 하이포인산(H_3PO_2 , 51%) 등을 단독 혹은 혼합 사용하였다.

2.2. 실험 장치

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 것과 같은 회분식 감압반응장치를 사용하여 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 실험을 행하였다.

용량 2 l의 분리형 4구 플라스크에 교반속도를 600 rpm까지 조절할 수 있는 교반기를 장착하고, 반응 혼합물의 온도와 증기상의 온도를 각각 측정할 수 있는 온도계를 부착하였다. 반응이 질소 분위기 속에서 진행될 수 있도록 하기 위한 질소 주입구와 반응조의 온도를 조절하기 위한 가열망태(heating mantle)도 설치하였다. 반응 진행 중에 발생하는 수증기를 응축 제거하기 위하여 리비히 콘덴서와 진공 펌프를 장착하고, 응축수의 양을 정확하게 측정할 수 있도록 응축수 회수용 플라스크도 설치하였다. 테프론 seal과 각종 adapter 등을 이용하여 반응 장치의 기밀을 유지하였다.

2.3. 실험 방법

원료인 d-sorbitol 2 kg을 2 l의 반응조에 넣고, 반응 장치를 완전히 밀봉시킨다. D-sorbitol을 용융시키기 위해서 반응기의 온도를 100°C까지 가열하고, d-sorbitol이 완전히 용융되면 촉매를 투입한다. 촉매가 d-sorbitol과 완전히 혼합되면 다시 반응기의 온도를 상승시키면서 진공 펌프를 가동시켜 반응기 내부를 감압한다. 반응기 내부의 온도와 압력을 일

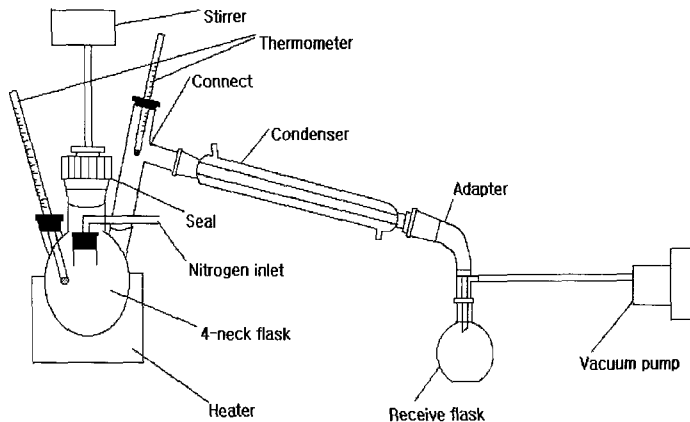


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

정하게 유지하면서 반응을 진행시킨다.

반응의 진행 정도를 측정하기 위해서 일정한 시간 간격으로 시료를 채취한다. 시료의 채취는 진공을 해제한 상태에서 신속히 진행하고, 시료 채취가 끝나면 가능한 한 빨리 원래의 진공 상태를 유지시킨다.

채취된 시료는 GC(gas chromatography, Agilent 4890D)를 이용하여 1,4 sorbitan 및 sorbide의 성분 변화를 분석하고, d-sorbitol의 잔류량이 5%가 될 때까지 반응을 진행시킨다. 이러한 방법으로 제조된 1,4-sorbitan은 상온에서 점도가 매우 높아 취급이 용이하지 않으므로, 그 농도가 70 wt%가 될 때까지 증류수를 첨가하여 점도를 낮춘 상태에서 냉각시키고 밀폐된 용기에 보관한다.

본 연구에서는 1,4-sorbitan의 제조에 영향을 미칠 것으로 예상되는 반응 온도와 압력, 촉매의 종류와 양, 반응시간 등의 인자들을 변화시키면서 실험을 행하였다. 촉매로는 H_3PO_4 , PTSA, H_3PO_2 를 각각 혹은 혼합 사용하였으며, 그 함량은 0.1~2 wt%로 하였다. 반응온도는 100~180℃, 반응 압력은 0~700 torr 진공까지 변화시키면서 실험을 행하였고, 반응시간은 반응액을 GC로 분석하여 d-sorbitol의 잔류량이 5%가 될 때를 반응 종결 시간으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 온도의 영향

D-sorbitol로부터 1,4-sorbitan을 제조하는 공정에서

반응온도가 생성물에 미치는 영향을 조사하기 위해서 촉매로 1 wt%의 H_3PO_4 를 사용하고 반응온도를 변화시키면서 상압 하에서 반응을 진행시켰다.

반응온도를 달리하면서 반응을 진행시키고, 반응시간에 따른 sorbitol의 전화를 변화 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면, 반응온도가 증가할수록 반응속도가 빨라지고, 평형 전화율이 증가하는 것을 알 수 있다.

그러나 반응온도가 150℃인 경우에는 반응이 평형에 도달할 때까지 반응 혼합물의 색상이 백색을 유지하였으나, 160℃ 이상에서는 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 나타났다. 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상은 반응온도 160℃에서는 평형에 도달할 시점인 3 시간 전후에

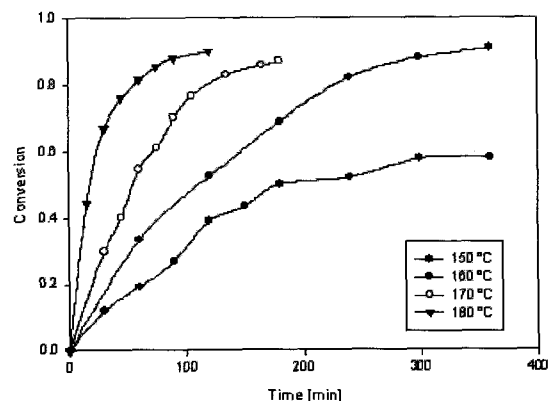
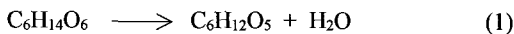


Fig. 2. The effect of reaction temperature on the conversion of sorbitol at atmospheric pressure.

서 나타났으나, 반응온도가 180℃로 증가하면 반응 개시 후 1 시간 전후에서 나타났고 시간이 경과할수록 그 색상이 짙어지는 경향을 보였다. 반응 혼합물의 색상이 반응 온도가 높을수록 반응 시간이 증가할수록 진한 갈색으로 변화하는 것은 열화현상으로 인하여 반응 혼합물이 탄화되기 때문인 것으로 추정된다. 이러한 열화현상은 다음 단계에서 제조될 span의 품질에도 악영향을 미치게 된다.

Fig. 2에 나타난 속도 자료를 이용하여 sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응의 반응 속도론적 고찰을 행하였다. 식 (1)과 같은 양론식을 근거로 이 반응이 1차 반응이라 가정하고, 그 속도식을 적분해서 얻은 결과를 이용하여 $-\ln(1-X_A)$ 와 반응시간과의 관계를 구하였다.



1차 반응의 상관관계를 나타내고 있는 Fig. 3을 보면, 본 연구에서 얻은 속도 자료는 원점을 지나는 직선과 비교적 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응은 1차 반응이라고 결론지을 수 있다.

Fig. 3에 나타난 직선들의 기울기로부터 각 반응 온도에서의 반응속도상수를 계산하고, 이를 바탕으로 이 반응의 Arrhenius plot을 작성하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 직선들의 기울기로부터 계산한 활성화 에너지는 118.3 KJ/mol이었다.

반응온도는 생성물의 조성에도 지대한 영향을 미치게 된다. 상압 반응에서 반응온도가 목적 생성물

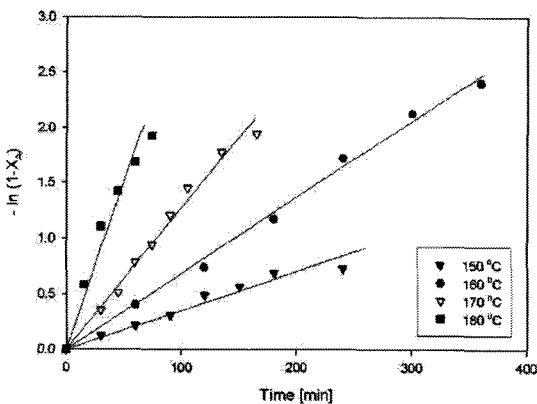


Fig. 3. Test for a first order reaction.

인 1,4-sorbitan과 주 불순물인 sorbide의 평형조성에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 보면, 목적 생성물인 1,4-sorbitan의 함량은 160℃까지는 반응온도에 따라 증가하지만, 그 이상의 온도 범위에서는 반응온도와 무관한 것을 알 수 있다. 그러나 주 불순물인 sorbide의 함량은 반응온도가 증가하면 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 결과들로부터 반응온도가 증가하면 반응 속도와 평형 전화율은 증가하지만, 열화현상으로 인하여 반응 혼합물의 색상이 변할 뿐 아니라 주 불순물의 함량을 증가시켜 생성되는 목적 생성물 1,4-sorbitan의 순도를 떨어뜨린다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 반응 압력의 영향

Sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응은 탈

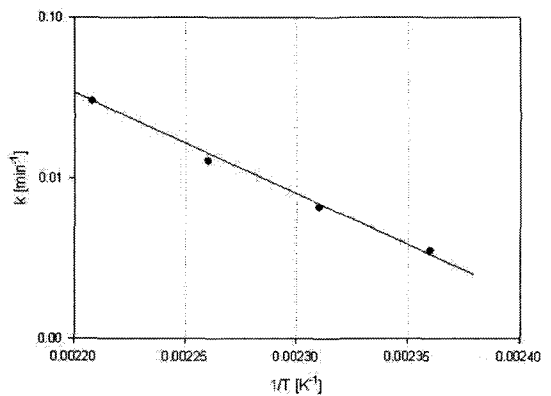


Fig. 4. Temperature dependency according to Arrhenius' law.

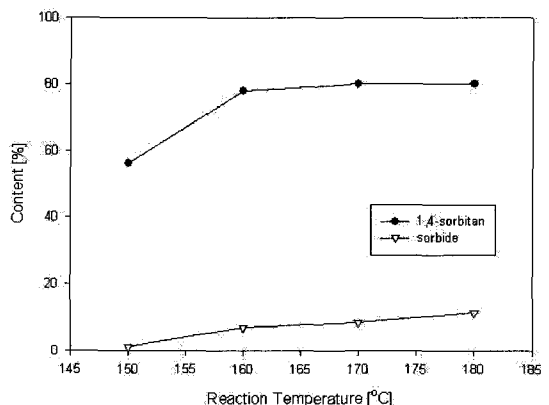


Fig. 5. The effect of reaction temperature on the product content at atmospheric pressure.

수반응이다. 따라서 반응조 내부의 압력을 감소시켜 반응 진행과정에서 생성되는 생성수를 효과적으로 제거해 주면 반응에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 추정된다.

1,4-sorbitan의 생성에 미치는 반응 압력의 영향을 조사하기 위해서 반응 압력을 300 torr 진공으로 하여 반응을 진행시키고 반응온도가 평형 생성물에 미치는 영향을 조사하였다. 300 torr 진공에서 반응온도가 생성물 조성에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 6을 보면, 1,4-sorbitan의 함량은 160℃ 이상에서는 반응온도의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 주 불순물인 sorbide의 함량은 반응온도에 따라 170℃까지 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 160℃ 이상이 되면 생성물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상도 나타났다.

이상의 결과로부터 300 torr 진공에서도 최적 반응온도는 160℃인 것으로 추정되며, 이는 상압에서의 결과와 유사한 것이다.

진공도 300 torr는 1,4-sorbitan의 생성에 긍정적인 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났으므로, 진공도를 증가시키면서 반응압력이 생성물에 미치는 영향을 조사하였다. 상압이나 300 torr 진공에서의 최적 온도는 160℃인 것으로 나타났으나, 반응온도가 높으면 생성물의 색상이 갈색으로 변화할 뿐만 아니라 반응 압력이 감소하면 최적온도가 감소할 것을 예상하여 반응온도를 140℃로 하여 반응압력이 생성물에 미치는 영향을 조사하였다.

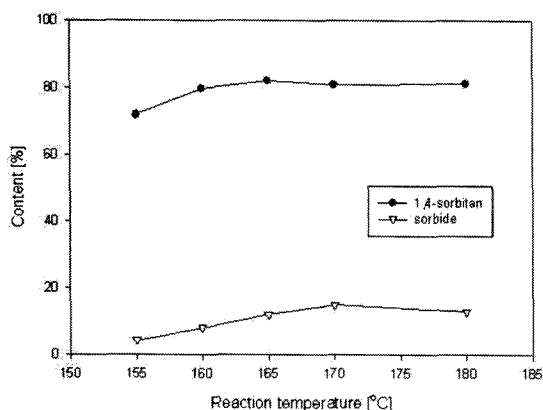


Fig. 6. The effect of reaction temperature on the product content at 300 torr. vacuum.

140℃의 반응온도에서 반응압력이 생성물의 함량에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, 반응조의 진공도가 증가할수록 1,4-sorbitan의 평형 함량은 다소 증가하지만, 주 불순물인 sorbide의 함량은 550 torr 진공을 정점으로 감소하는 것을 알 수 있다. 반응온도가 140℃이고 반응압력이 640 torr 진공 이하인 조건에서는 낮은 반응온도로 인하여 백색의 생성물이 얻어지고 주 생성물인 1,4-sorbitan의 함량도 85% 이상이 되어 비교적 만족할만한 결과를 얻을 수 있었다.

3.3. 촉매의 영향

백색의 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 최적의 촉매조건을 구하기 위해서 반응압력 300 torr, 반응온도 140℃에서 생성물에 미치는 촉매의 종류와 첨가량의 영향을 조사하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1을 보면 1wt%의 H_3PO_4 를 촉매로 사용하여 1,4-sorbitan을 제조한 경우에는 반응이 평형에 도달하는데 약 5 시간 정도가 소요되었고, 얻은 갈색의 1,4-sorbitan 생성물이 얻어졌다.

상대적으로 강산인 PTSA는 H_3PO_4 보다 강한 촉매력을 나타내었다. 먼저 PTSA 1%를 사용한 경우에는 촉매를 첨가하는 순간 반응이 폭발적으로 일어나면서 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 일어나 촉매의 양이 과다한 것으로 판단되었다. 그러나 PTSA의 함량을 0.2%로 한 경우에는 반응이 비교적 빠르게 진행되어 반응 개시 약 3 시간 후에는 평형

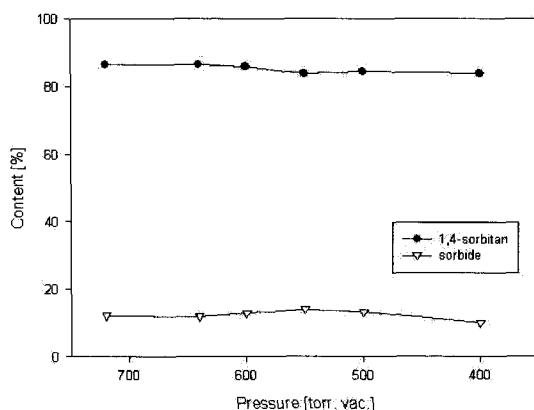


Fig. 7. The effect of pressure on the product content at 140℃.

Table 1. The effect of catalyst on the equilibrium time and color of reaction product at 140°C and 300 torr. vacuum

Catalyst	Contents(wt %)	Equilibrium time	Color	Remarks
H ₃ PO ₄ (Phosphoric acid)	1	5 hrs	Mild brown	
PTSA (Paratoluene-2-sulfinic acid)	1	-	Dark brown	Over flow
PTSA (Paratoluene-2-sulfinic acid)	0.2	3 hrs	Brown	
H ₃ PO ₂ (Hypophosphorous acid)	1	5 hrs	White	
H ₃ PO ₂ (Hypophosphorous acid)	0.2	10 hrs	White	
PTSA+H ₃ PO ₂	0.26 + 1	3 hrs	White	Optimum

에 도달하였으며, 생성물의 색상 변화도 비교적 양호하였다.

그러나 H₃PO₂를 촉매로 사용한 경우에는 생성물의 색상은 백색을 유지하여 매우 양호하였으나, 반응속도가 상대적으로 낮아 평형에 도달하는데 1 wt%를 사용한 경우에는 약 5 시간이 소요되었고 0.2 wt%를 사용한 경우에는 10 시간이 소요되는 것으로 나타났다.

이러한 결과를 바탕으로 PTSA와 H₃PO₂를 혼합 사용하여 최적의 촉매 조합을 조사한 결과 PTSA 0.26 wt%와 H₃PO₂ 1 wt%을 혼합 사용하는 것이 비교적 빠른 반응속도와 양호한 색상의 생성물을 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

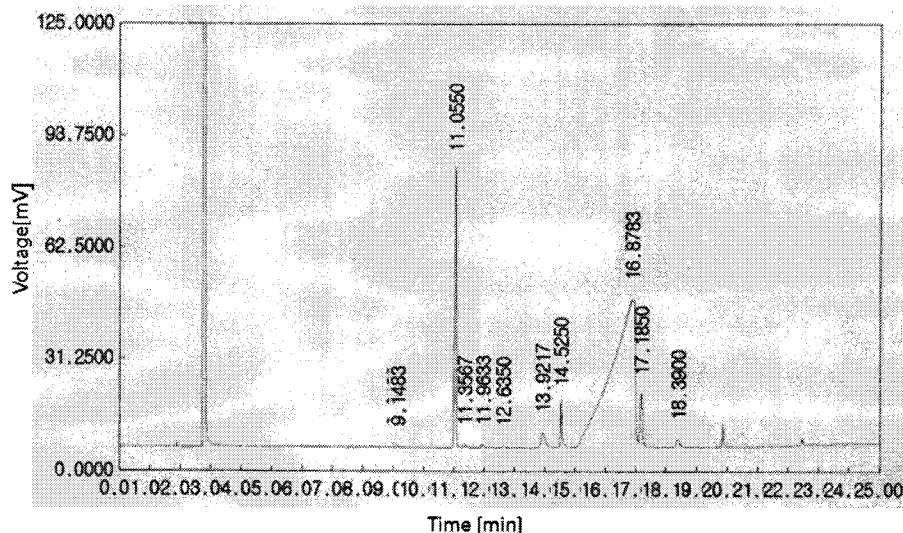
이러한 현상은 H₃PO₂가 120°C 이상이 되면 분해하여 H₃PO₄로 전환되는데, 이 때 생성되는 H⁺ 이온

의 환원력으로 인하여 생성물의 색상이 백색으로 유지되는 것으로 추정된다. H₃PO₂로부터 생성된 H₃PO₄는 다음 단계인 span 제조 공정에서 중화반응에 소요되는 산 첨가량을 감소시키는 긍정적인 효과도 나타낸다.

3.4. 고순도 1,4-sorbitan의 제조

이상의 실험 결과들을 종합하여 백색의 고순도 1,4-sorbitan을 제조하는 최적조건을 실험적으로 조사하였다.

촉매로 PTSA 0.26 wt%에 H₃PO₂ 1 wt%를 혼합하여 사용하여 최적의 반응조건을 조사한 결과 반응 압력은 700~720 torr 진공, 반응온도는 110~120°C가 최적의 조건인 것으로 나타났다. 이 최적조건에서 제조한 1,4-sorbitan의 GC 분석 결과를 Fig. 8에

**Fig. 8.** Gas chromatogram of a product prepared at optimized reaction condition.

나타내었다. 이 생성물은 1,4-sorbitan의 함량이 87.7%이고, 주 불순물인 sorbide의 함량은 10%로서 해외 유수 제품(일본 중앙화학 제품 : sorbitol 5% 이하, 1,4-sorbitan 80% 이상, sorbide 10% 이하)보다 우수하였다. 생성물의 색상도 순 백색을 유지하고 있어, 무적제 제조용으로 적합한 것으로 판단된다.

4. 결 론

우수한 품질의 무적제 제조에 사용할 수 있는 고순도 1,4-sorbitan을 합성하는 실험적 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있었다.

1) 상압반응에서 반응온도가 160℃ 이상이 되면 반응 혼합물의 색상이 갈색으로 변화하는 현상이 나타났고, 반응온도가 높을수록 반응시간이 경과할수록 그 색상이 짙어지는 경향을 보였다.

2) Sorbitol로부터 1,4-sorbitan이 생성되는 반응은 1차 반응으로 해석할 수 있었고, 활성화 에너지는 118.3 KJ/mol로 나타났다.

3) 촉매로 H_3PO_4 를 사용한 경우, 반응조의 진공도가 증가할수록 1,4-sorbitan의 평형 함량은 다소 증가하지만, 주 불순물인 sorbide의 함량은 550 torr 진공을 정점으로 감소하는 것으로 나타났다.

4) 촉매로 PTSA 0.26 wt%와 H_3PO_2 1 wt%를 혼합 사용하여 최적의 반응속도와 양호한 색상의 생성물을 얻을 수 있었고, 반응 압력 700~720 torr 진공, 반응온도 110~120℃가 최적의 조건인 것으로 나타났다.

5) 상기 최적조건에서 얻은 생성물은 1,4-sorbitan의 함량이 87.7%이고 주 불순물인 sorbide의 함량은

10%였으며, 생성물의 색상도 순 백색을 유지하고 있어 무적제 제조용으로 적합한 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

- 1) Lee H., Choe S., 1994, Effect of anti-fogging agent of commercial LDPE and LLDPE, *Polymer(Korea)*, 18(3), 338-346.
- 2) Liu T., Guo R., 2007, Investigation of PEG 6000/Tween 80/H₂O niosome microstructure, *Col. and Polym. Sci.*, 285(6), 711-713.
- 3) Hua W., Liu T., 2007, Preparation and properties of highly stable innocuous niosome in Span 80/PEG 400/H₂O system, *Colloids and Surfaces A.*, 302(1/3), 377-382.
- 4) Doi Y., 2006, Preparation methods, adhesive properties and a life span estimation of biodegradable polyester emulsion adhesives, *Japanese J. of Polym. Sci. and Technol.*, 63(2), 86-97.
- 5) 박동일, 안주환, 김준영, 김정하, 1999, 장기 지속성 무적제 및 이를 이용하여 제조된 무적성 필름, 특허 10-0214290-0000.
- 6) 강수천, 김원식, 2004, 농업용 폴리올레핀 필름의 제조 방법, 특허 10-0458015-0000.
- 7) 임장욱, 박병창, 1998, 농업용 합성수지 필름의 무적 코팅 방법, 특허 10-0182351-0000.
- 8) (株)라바-다이제스트, 2003, 고무·プラスチック配合藥品, 310-312pp.
- 9) Othmer K., 1984, *Encyclopedia of chemical engineering*, 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., Vol. 22, 371-372pp.
- 10) Giacometti J., Milin C., Wolf N., Giacometti F., 1996, Process for preparing nonionic surfactant sorbitan fatty acid esters with and without previous sorbitol cyclization, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3950-3954.