

## - 목 차 -

1. 서 론
2. 유지의 이용분야
3. 유지제품 제조공정
  - 3.1 유지 정제공정
  - 3.2 공업용 유지 제조공정
  - 3.3 지방산 합성
4. 유지의 반응
  - 4.1 유지의 CARBOXY기에 있어서의 반응
  - 4.2 지방산 HYDROCARBON CHAIN을 포함하는 반응
  - 4.3 유지의 공업적 적용
    - 1) 에폭시화 대두유
    - 2) POLYOL
    - 3) DIMER ACID
5. 결 론



## 1. 서 론

1.1 산업혁명 아래 화학 공업 원료의 공급 현황은 급격히 변화하고 있다. 19세기초에는 천연유지 원료가 중심이었지만 1850년 경부터 COAL의 사용이 크게 증대되었다. 1940년대 들어서는 MINERAL OIL이 주류를 이루었고 지금까지 최대의 원료 공급원이었다. COST면, 유도체의 성질 및 생태학적인 영향들 때문에 앞으로 천연유지의 중요성이 강조되고 있고 여러차례의 석유위기에 의하여 원료자원의 한계와 대체 원료에 관심이 집중되면서 화학업계는 다시 천연유지에 관심이 증가되고 있다. 70년후반부터 대학과 기업에 대하여 천연유지의 연구 보조를 실시하여 현재 천연유지의 용도가 확대됨에 따라 합성방법이나 제품의 종류는 크게 늘어나고 있다.

1.2 현재 공업적으로 가공되어 많은 분야에서 이용되고 있는 천연물로는 SUGAR, STARCH, CELLULOSE, PROTEIN 및 천연유지가 있다.

1.3 유지는 CHICAGO, KUALA LUMPUR 등의 국제 원료 시장에서 필수품으로써 거래되고 끊임없이 가격은 변동되고 있다. 그러나 석유계 NAPHTHA와 비교하여 천연유지의 시장가격 동향을 보면 수년간 년간 평균 상승율은 COCONUT OIL 2.2%, TALLOW 2.15%로 INFLATION RATE 보다 낮고 석유계 상품의 평균 상승율보다도 훨씬 낮다. 이 경향은 계속 될 것으로 예상된다.

## 2. 유지의 이용분야

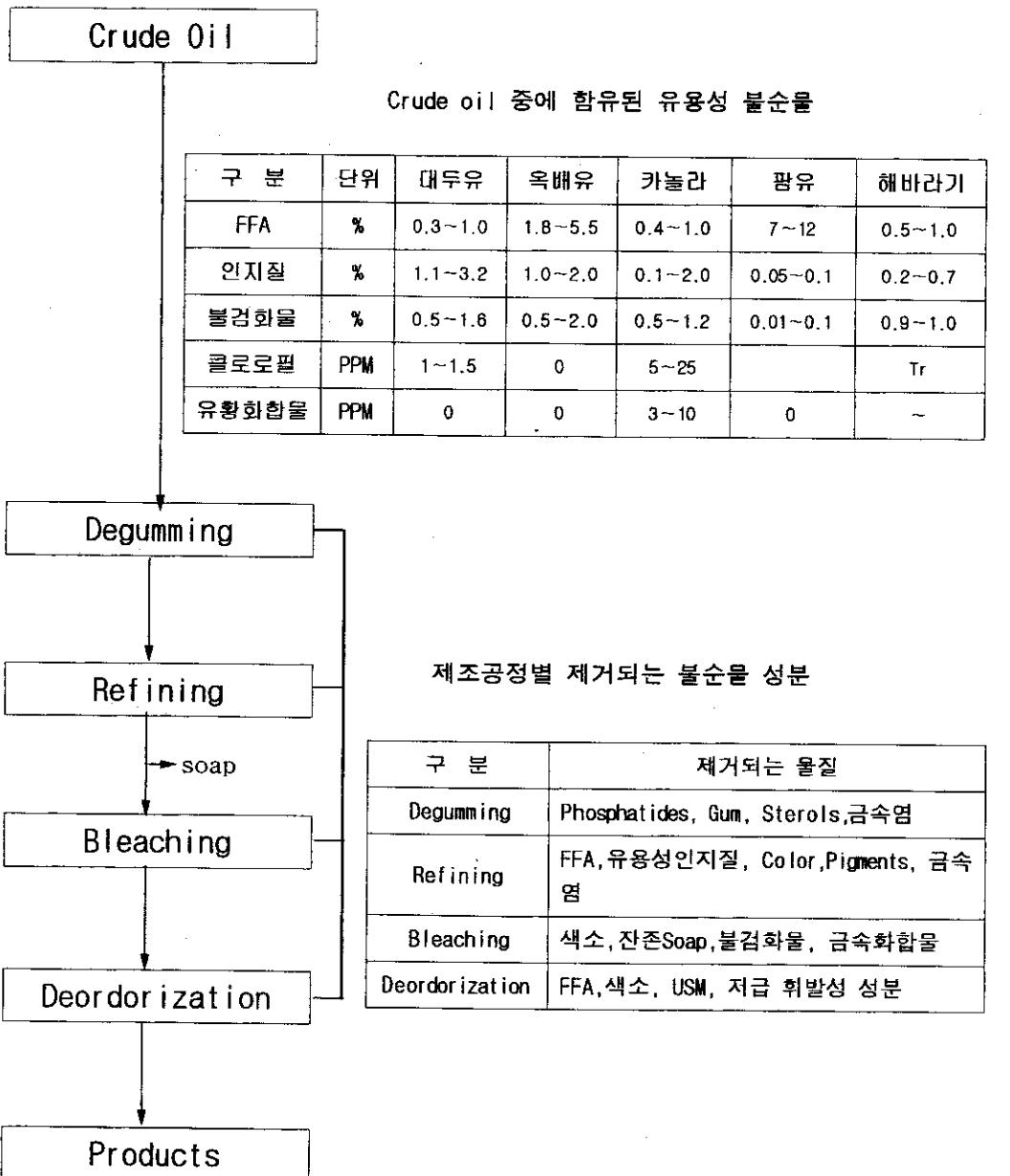
화학공업에 있어서 유지의 이용분야는 매우 다양하다. 이를 정리하면 대략 표 1과 같다.

< 표1. 화학공업에 있어서 유지의 이용분야>

구 분	이 용 분 야
지방산 및 그 유도체	plastic, 금속비누, 세제, 비누, 화장품, Alkid수지, 염료, 직물, 피혁 및 제지공업, Lubricants
지방산 Methyl Ester	화장품, 세제
Glycerine 및 그 유도체	화장품, 치약, 의약품, 식품, Lacquers, Plastic, 합성수지, 화약, Cellulose처리
Fatty Alcohols 및 그 유도체	세제, 화장품, 직물, 피혁 및 제지, 금속유 첨가제
Fatty Amines 및 그 유도체	섬유조제, 광업, 도도건설, 살균제, 섬유공업, 광유첨가제
건성유, 중성유 및 그유도체	Laquers, 염료, Varnishes, Linoleum, 비누

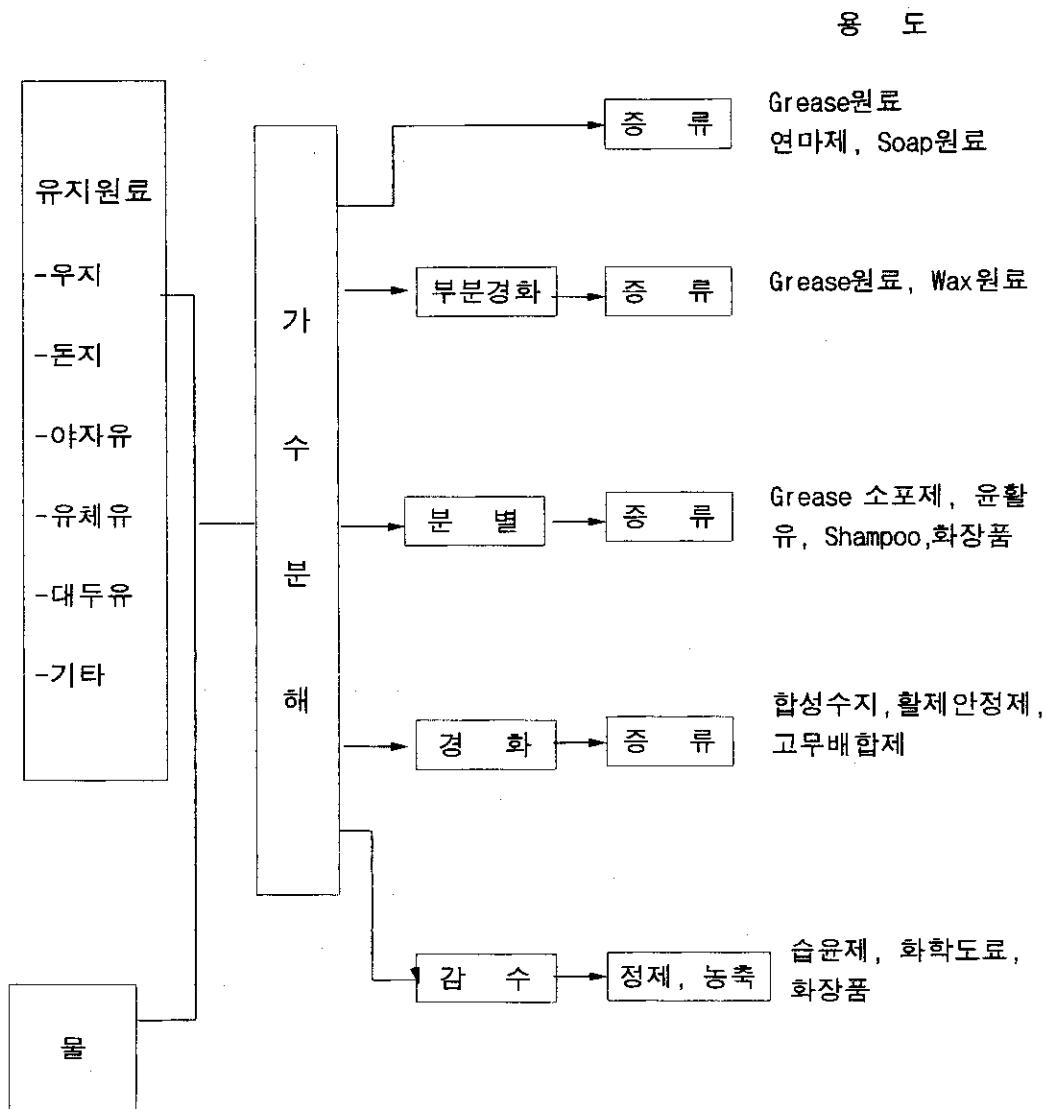
### 3. 유지제품 제조공정도

#### 3.1 유지 정제공정

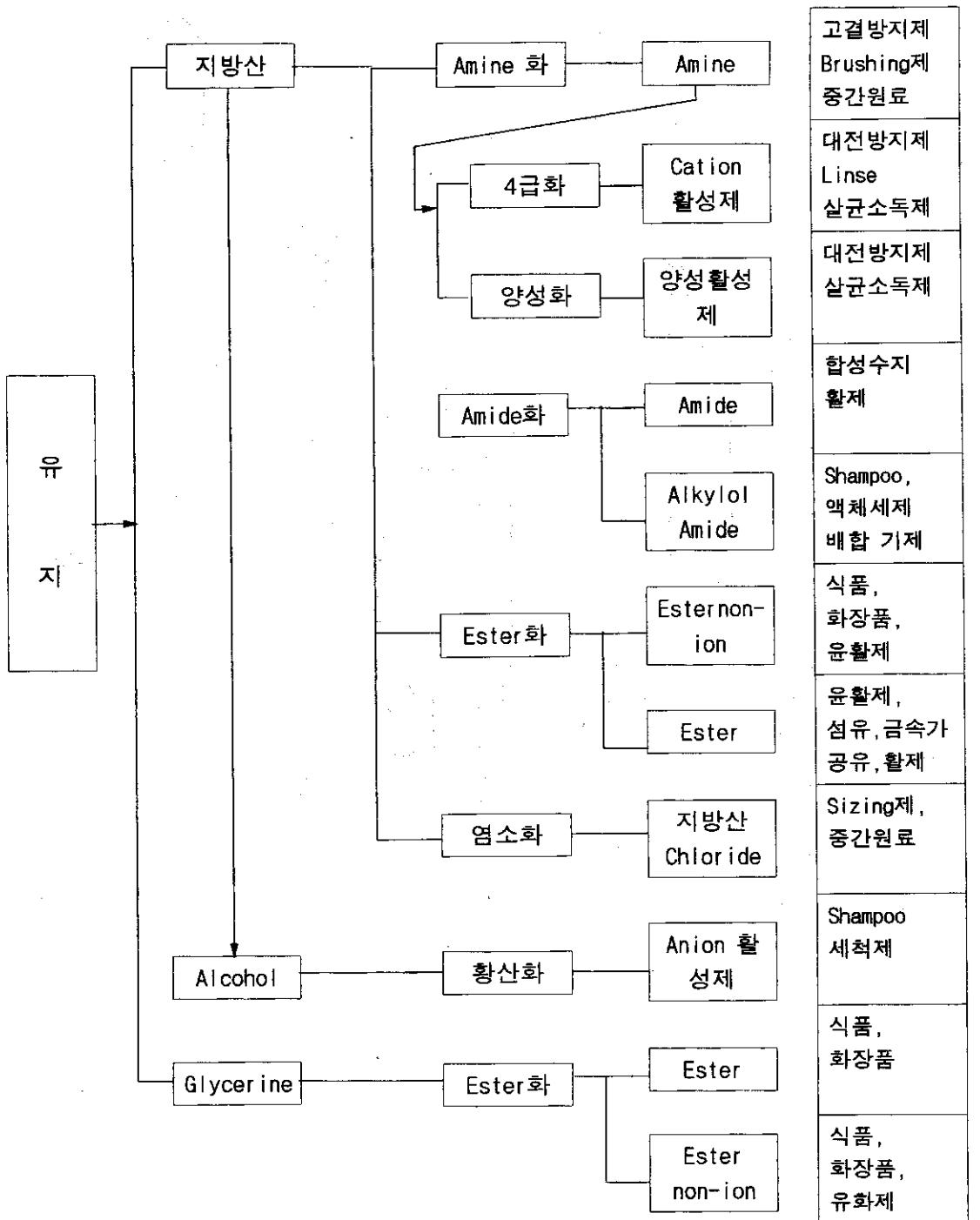


### 3.2 공업용 유지 제조공정

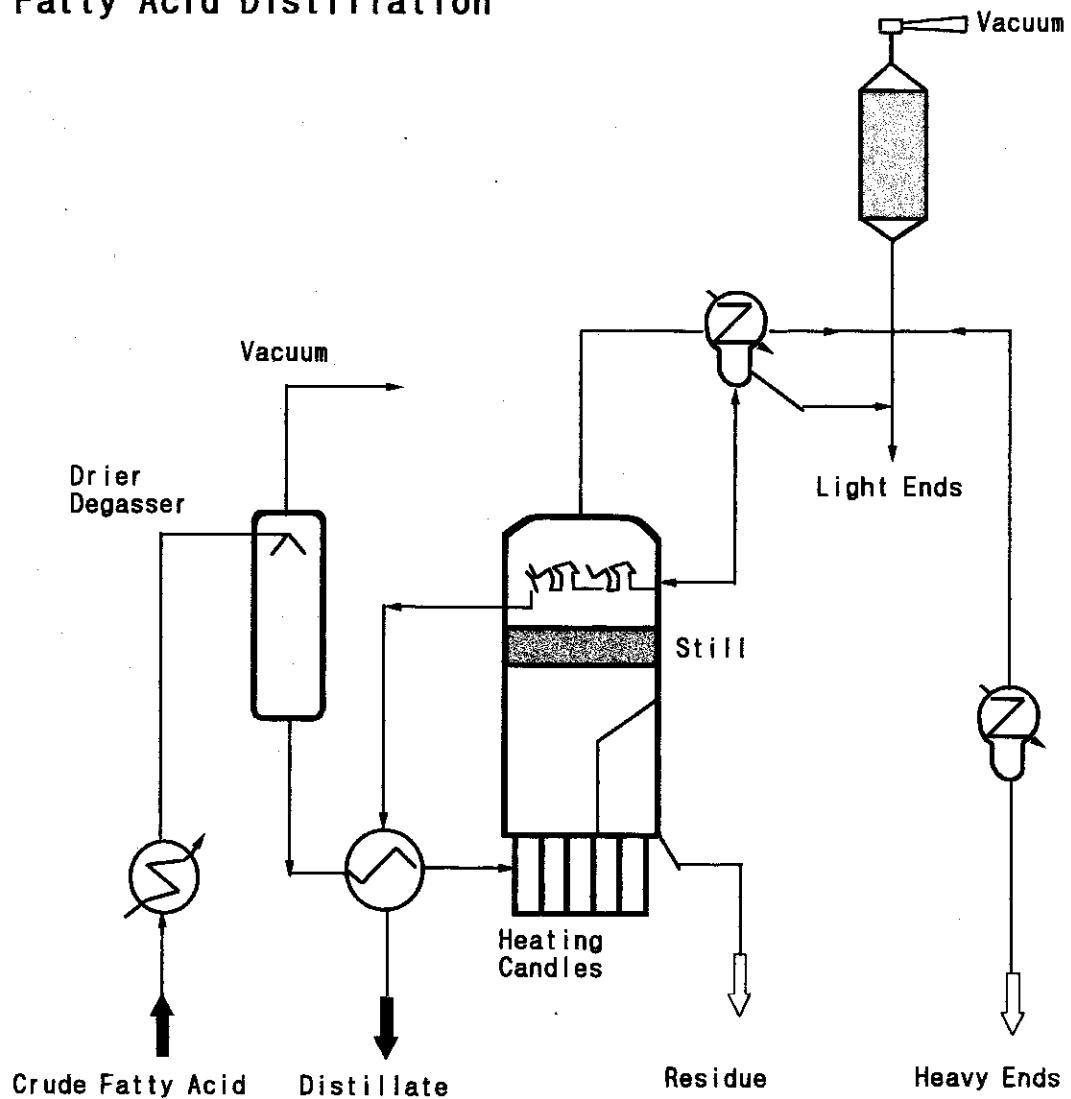
#### 1) 지방산, 글리세린, 경화유



### 3.3. 지방산 합성



## Fatty Acid Distillation



#### 4. 유지의 반응

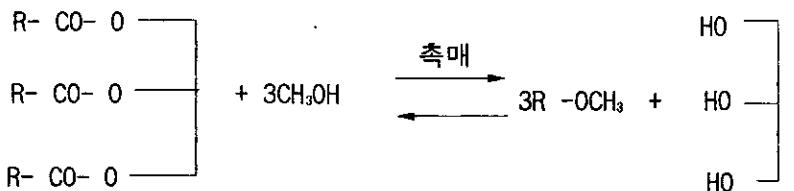
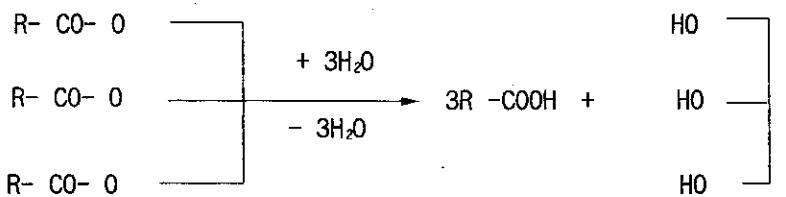
화학원료로써 유지의 한계는 Unavoidable하며 그 한계는 다음과 같다.

- 1) 자연계는 Chain Length가 C<sub>16</sub> ~ C<sub>22</sub>까지의 불포화 지방산이 대부분이고 특히 C<sub>18</sub> 이 많고 C<sub>18</sub> ~ C<sub>14</sub>까지의 불포화지방산은 적다.
- 2) 여러 가지 지방산의 혼합물도 있기 때문에 Separation Process를 필요로 한다.
- 3) 1 Limitation에 기인하여 유지화학반응의 90%이상이 Carboxyl Group에서 일어나고 Carbon Chain의 Rearrangement 가 일어나는 것은 10% 미만이다.  
그러나 장래 유지로부터 얻을 수 있는 화합물의 범위는 확대하기 위해서는 후자의 반응을 이용 해야 한다.

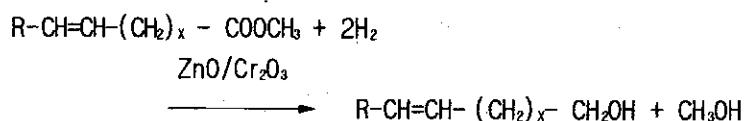
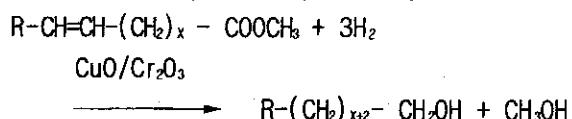
유지화학에서 공업적 학술적 연구는 지방산의 탄소쇄 특히 불포화지방산의 2종결합에 있어서의 새로운 반응에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

##### 4.1 유지의 Carboxyl기에 있어서의 반응

###### 1) 유지의 가수분해와 Methanol 분해



2) 지방산 Methyl Ester, 지방산, 유지의 고압 수소첨가



### 3) Fatty Amines의 합성

Carboxylic 반응 중에서는 중요한 반응은 위의 3가지 정도이다. 아래의 표2는 주요한 지방산 유도체이다.

<표 2 주요한 지방산 유도체>

원 료	반응/반응물	유도체
지방산	- Amide화(NH <sub>3</sub> , Alcohol, Amines) - Ester화(장쇄 Alcohol, Polyols) - Eo부가, Po부가	- 지방산 Amide - 지방산 Ester - 지방산 Polyglycol Esters
지방산Methyl Ester	- Amide화 - Ester 치환 (장쇄 Alcohol, Polyols)	- 지방산 Amide - 지방산 Ester
지방 Alcohols	- Eo부가, Po부가 - 황산화 - 인산화	- 지방산 Alcohol Polyglycol Esters - 지방산 Alcohol Sulfates - Alkyl Phosphates
지방 Amines	- Eo부가, Po부가 - Alkyl 화	- 지방 Alcohol Polyglycol Esters - 4급 Ammonia 화합물 - 지방 Amine Oxide

#### 4.2. 지방산 Hydrocarbon Carbon을 포함하는 반응

반응	생성물	비고
불포화쇄		
- 수소첨가	- 포화지방산	
- Epoxy화	- Epoxy지방산	
- Oxo합성	- Aldehyde산	
- Reppe반응	- Dicarboxyl산	
- Koch 합성	- 고도로 분리된 Dicarboxyl산	
- 복분해	- Mono 및 Dicarboxyl산	
- 산화분해	- Mono 및 Dicarboxyl산	
- Diels-Alder반응	- 환형 Di 및 Tricarboxyl산	
- Ene반응	- 분지지방산	
- Ricinoleic 산의 분해	- 환형 Di 및 Tricarboxyl산	

### (3) 용 도

1) PVC 가공시에 가소제 및 안정제로서 사용된다.

(가) FILM (Food Wrap)

(나) Sheet (Tarpaulin, Leather)

(다) 바닥장식제 (골드룸, 노모룸, 스트롱), 벽지

(라) PIPE, HOSE등

2) PAINT의 가소제

3) INK, 농약, 유화제품등의 안정제

4) 접착제 및 각종 POLYMER의 안정제

2) 폴리올

(1) POLYOL이란

한분자중에 두개이상의 -OH기(ALCOHOL, HYDROXY)를 가진 고분자화합물을 말하며 이것은 POLYURETHANE의 원료로써 사용된다.

• HO - (- CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O - )<sub>n</sub> - H : POLYURETHAN GLYCOL

• CH<sub>2</sub> - O -(- CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O - )<sub>L</sub> - H

CH - O -(- CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O - )<sub>m</sub> - H : POLYURETHAN GLYCERINE

CH<sub>2</sub> - O -(- CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O - )<sub>n</sub> - H

(3) Polyester Polyol의 용도

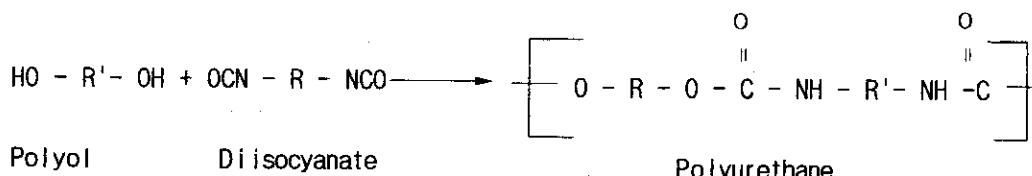
용 도	수요량( TON/년)	비 고
1. Shoes Sole	10,000	
2. Resin	9,000	1. 실내, 경기장 바닥재 2. 자동차용품 3. Belt, Conbeyer 4. Roller 공업용 부품
3. Paints	4,000	냉장고, 선박등의 특수 용도
4. 고무	2,000	1. 자동차 Window부분 2. Air-bag, 고압hose
5. Fiber	2,000	1. Spandex : 스포츠 의류 등
6. Sealants	2,000	1. 도로, 교량, 건물 등의 이음쇠 부분
7. Foam	1,000	1. 냉장고등의 단열재
합 계	30,000	

#### (4) 폴리우레탄

##### (가) 폴리우레타이란

• 폴리우레타이란 URETHAN결합( -NHCO - )을 기본으로 하는 고분자 물질로서

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{C}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$$
  
 반응성이 양호한  $-\text{NCO기}$  (Isocyanate)화합물과  $-\text{OH기}$  (Hydroxy : polyol)화합물의 반응으로 제조된다.



##### (2) 폴리우레탄의 분류 및 용도

구 분	분 류	용 도
1. Foam	- 연질 - 반경질 - 경질	- 사무실의자 - 쇼파쿠션, 침대메트리스 - 자동차 Sear, bumper, Door Panel, Crash Pad - 방음제 - shoes Sole - 충격흡수제
2. Elastomer	- RIM(REACTION INJECTION MOLDING) - 열경화성	- 자동차 등의 고무
3. 섬유		Spandex
4. 도료		
5. 접착제		의류, 섬유, carpet 접착제
6. 토목, 건축		방수, 바닥재, Sealant, 단열제
7. 합성피혁		고급의자, 쇼파, 인테리어

### 3. 다이머산

#### (1) 다이머산이란

다이머산은 유지 중에 함유되어 있는 불포화지방산의 이량화에 의해 제조된다.

C18불포화지방산의 종합시에 -COOH기는 그대로 있고 불포화 결합한 곳에 2분자가 결합하여 종합한 것을 DIMER ACID라 하고 3분자 종합한 것을 TRIMER ACID라 한다. 생성물은 다이머산을 주성분으로 하고 여기에 소량의 트리머산과 모노머산을 함유한다. 다이머산에 가장 효과적인 불포화지방산은 불포화도가 두개인 Linoleic Acid로 알려져 있다. 또한 불포화지방산의 함유비율은 Linoleic Acid와 Oleic Acid가 1:1인것이 다이머산의 생산률중 다이머산의 함유량이 가장 많은 것으로 밝혀 졌다.

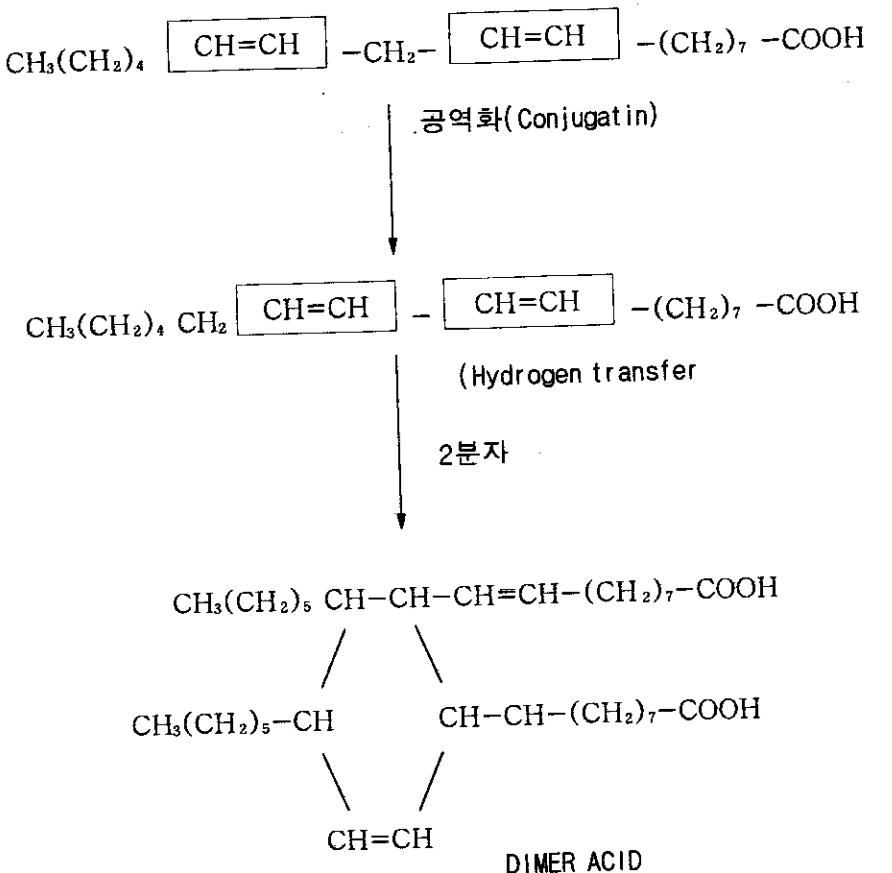
#### (2) 용 도

- ① Paint제조( Surface Coating)- 열증합유, 알카드 수지
- ② 에폭시 수지의 경화제
- ③ 접착제 (Hot Melt Adhesives)
- ④ Polyurethan 도료 원료
- ⑤ Synthetic Lubricant Oil첨가제 (윤활성, 안정제)
- ⑥ Corrosion Inhibitors(방청제) -방청성, 방식성

### (3) DIMER ACID의 특성

- ① High Molecular로 인한 Flexibility
- ② Long Carbon Chain으로 인한 높은 Hydrophobic으로 인한 Water-Resistance
- ③ High Boiling Point 및 Viscous Liquid( 25°C )로 Mobile(Pour Point -4°C)  
양호
- ④ Dicarboxy 및 Double Bond로 인한 Reactivity
- ⑤ Low Vapor Pressures, Non Crystallizable, Non Volatile, Non Flammable  
(연화점 290°C) Chemical Entity
- ⑥ Non Toxic By Ingestion  
(non Skin(eye) Irritante 美, Federal Regulation)
- ⑦ Packing Materials (indirect Food Contact)
- ⑧ Polyamide, Polyester, Polyurethane으로 Polymerization
- ⑨ Non Reactive Polyamide Resin : Tough, Flexible, Excellent Adhesive
  - Hot-Melt Adhésives ( Shoe Adhésives)
  - Printing Inks
  - Surface Coating ( Sealants, Textile)
- ⑩ Reactive Polyamide : Liquid, 反應性 Amine 基가 있다
  - Epoxy Or Phenolic Curing Agents
  - Surface Coating ( Marine Finishes, Swimming Pool Paints)
  - Primer Coating ( Metal, Masonry, Plastics)
  - Adhesive ( Wood, Glass, Metal, Plastic)

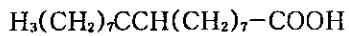
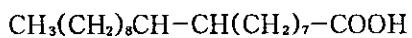
(4) 반응 MECHANISM



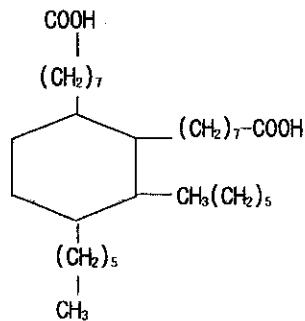
### (5) 다이머산의 문자구조

다이머산의 분자구조는 매우 다양하나 이를 분류하면 크게 3가지로 나눌수 있다

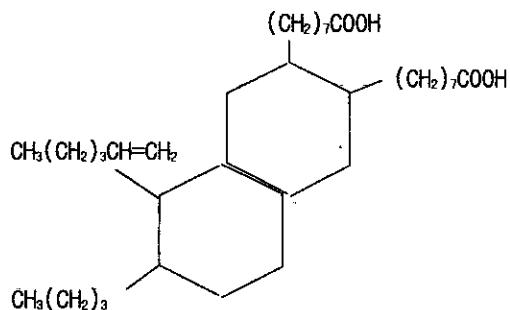
### 1) 비환형(ACYCLIC)



### 2) 단환형(MONOCYCLIC)



### 3) 다환형 (BYCYCLIC)



### (6) 원료에 따른 DIMER 의 구성

구 분	DIMER ACID		
	ACYCLIC	MONOCYCLIC	POLYCYCLIC
OLEIC ACID	40	55	5
TALL OIL FATTY ACIDS	15	70	15
LINOLEIC ACID	5	55	40
가공대두지방산	10	70	20

### 5. 결론

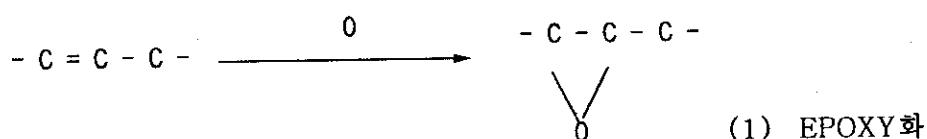
위에서 간단히 유지의 고밀도 합성에 대하여 이야기 하였다. 유지의 합성은 여러 화학 분야에서의 기초 원료로써 매우 다양하게 연구되어 왔다. 또한 화학 산업의 지속적인 발전으로 인한 신물질의 개발로 인하여 유지의 합성 분야의 연구는 지속적인 발전이 요구되고 있다.

### 4.3 유지의 공업적 적용

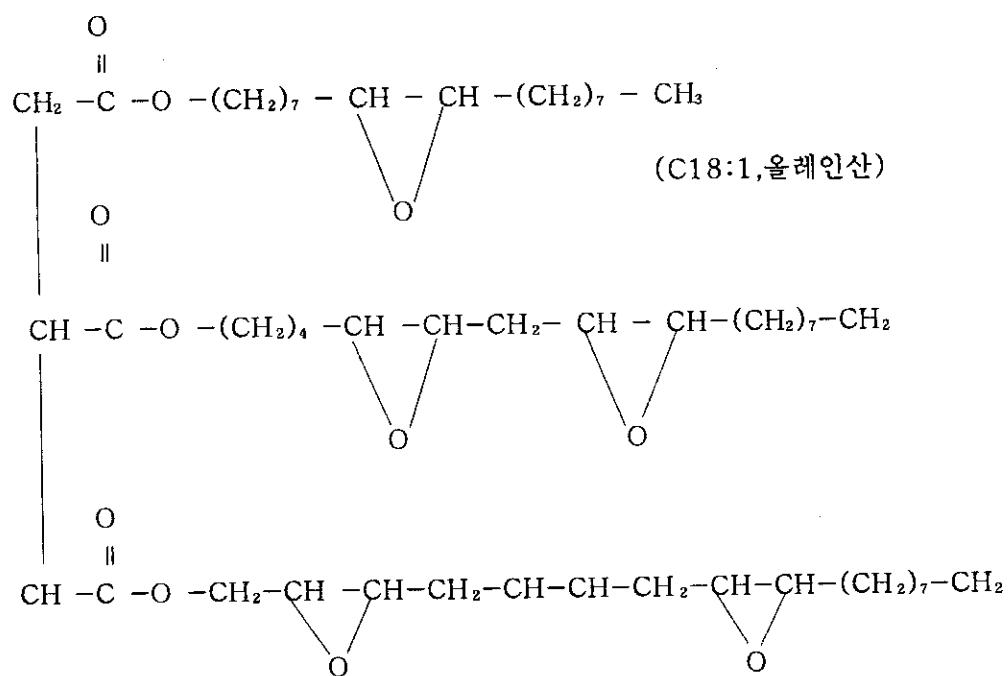
#### 1) 에폭시화 대두유(Epoxyized Soybean oil : ESO)

대두유(분자)중의 불포화지방산의 이중결합(DOUBLE BOND)에 산소를 첨가하여 에폭시(EPOXY)화 한 것을 말한다.

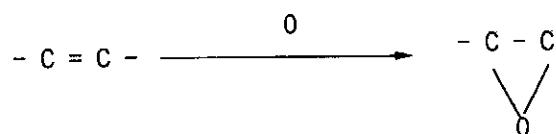
##### (1) EPOXY화



##### (2) 분자구조(예)



##### (3) 대두유로 에폭시화 대두유(ESO) 제조



(2) 에폭시화 대두유로 POLYOL 제조

