

# 合成 洗劑의 原料 (I)

金 昌 彬\*

## 1. 序

歐美 諸國에서는 三十年來의 合成洗劑(Syndet)의 過用으로 因한 地下水의 汚染——工業用水 및 飲料水の 氣泡가 問題되고 있는 實情이다. 國內의 油脂資源이 극도로 缺乏함에도 不拘하고 비누生産이 美國에서 導入되는 牛脂에만 全적으로 依存하는 貧弱한 基盤에서 벗어나지 못하고 있는 이때에 油脂를 原料로 하지 않는 비누 즉 Soapless Soap에 對한 關心이 漸高하게 된 것은 반가운 現象이 아닐 수 없다. 이미 一部工場에서는 ABS(Alkyl Benzene Sulfonate)의 生産이 開始되었으며 其他 數個社에서도 計劃中이므로 앞으로 飛躍的인 發展이 豫想된다.

## 2. 合成 洗劑의 原料

洗劑의 原料로서 갖추어야 할 條件은

- 最終 製品의 性能이 優秀할 것
- 大量生産에 依한 大量供給이 可能할 것
- 價格이 安定되고 低廉할 것 等이다.

이런 點에서 볼 때 洗劑原料의 主流는 陰 ion 界面活性劑이며 그 中에서도 大宗을 이루는 것은 polypropylene 系의 ABS이다. 高級 alcohol 系는 從來에도 合成洗劑의 主要原料로 使用되어 왔으나 最近에는 洗劑의 biodegradability \*1가 問題됨에 따라 keryibenzene,  $\alpha$ -olefine의 benzene 縮合物과 함께 大規模로 開發되고 있어 注目を 끈다.

非 ion 性 界面活性劑中의 alkylphenol의 polyetheroxy 型은 纖維工業用으로서는 理想的인 性能을 갖고 있으나 價格이 顯著히 높기 때문에 液狀洗劑, Shampoo 用으로 少量添加되는 以外에 크게 쓰이지 않는다.

한가지 特記할 것은 H·J·Zimmer A·G에 依해서 實驗되고 있는 脂肪酸 사탕 ester 型의 界面活性劑이다.

安價하게 大量生産되는 사탕을 原料로 하는 이 製品은 食用을 하더라도 人體에 無毒할 뿐 아니라 HLB 價의 自由로운 調整이 可能하며 洗淨力에 있어서도 ABS에 못지 않다고 主張되고 있다.

陰 ion 界面活性劑의 製法은 疎水基原料에 各種의 黃酸化劑로서 sulfonation, 硫酸 ester 化을 거쳐 中和하는 簡單한 工程이나 反應條件이 最終製品에 미치는 影響이 相當히 크므로 注意하지 않으면 안된다.

一般的으로 黃酸化劑로서 98% 濃黃酸, 20~22% oleum,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3$  등이 使用된다. \*2 最近에 硫黃의 燃燒로 부터나, 安定化된  $\text{SO}_3$ (Sulfan)로서 連續黃酸化하는 方法이 發展되고 있다. \*3

中和劑로서는  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以外에 液狀洗劑를 製造하기 爲한 alkyl amine ammonia를 使用하기도 한다. \*4

陰 ion 活性劑의 原料로서 問題가 되는 것은 上記와 같은 親水基源에 있는 것이 아니라 疎水基의 求得에 있다. 以下에서는 外國에서 現在 實用되고 있는 高級 alcohol 과 alkylbenzene 의 製法에 對해 概觀해 보고저 한다. Soft 한 洗劑를 만들기 爲한  $\alpha$ -olefine, 高級 paraffine 의 製法, 分取法은 刮用할 發展을 하고 있으나 아직 sulfonation, sulfoxidation에 依한 實用品이 試驗段階이므로 次後의 機會로 미루고저 한다.

### 疎水基의 製法 分類表

高級 alcohol	油脂資源으로 부터	Hydrogenation
		Sodium reduction Saponification
石油로 부터		Ziegler 法 (Alfol 法)
		Oxo 法
Alkyl benzene		Keryl benzene 法
		Polypropylene benzene 法
		其他

\* 金星化學株式會社 代表理事

## A. 高級 Alcohol

### i) Hydrogenation(高壓還元法)

椰子油, 牛脂等を原料로 하여 高壓水素添加에 의한 C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>의 高級 alcohol을 製造하는 方法은 工程, 觸媒에 따라 여러가지 方式이 工業的으로 實施되고 있다. \*5 觸媒로서는 銅, copper chromite(CuO·CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 亞 chrome 酸銅, 銅비누 등이 사용된다. 水素는 水電解 또는 石油 gas의 分解로 부터 얻고 있다.

SBA 法에 의한 高壓還元法 \*6은 아래와 같다.

우선 油脂를 加水分解하여 glycerine을 回收한 後 脂肪酸를 methanol과 混合하여 高壓下에 連續 ester化 한다. 反應筒은 두개의 series로 되어있어 第一反應筒에서는 亞鉛, 銅크로마이트 觸媒에 의해 carboxyl基를 hydroxyl基로 還元하고 第二反應筒은 니켈 촉매에 의해 不飽和結合을 水添한다. 反應은 300~500 atm, 과잉의 水素는 recycle시키고 methanol은 stripping tower에서 回收한다. 收率 96%.

高壓還元法은 油脂를 原料로 하는 alcohol 製法中 가

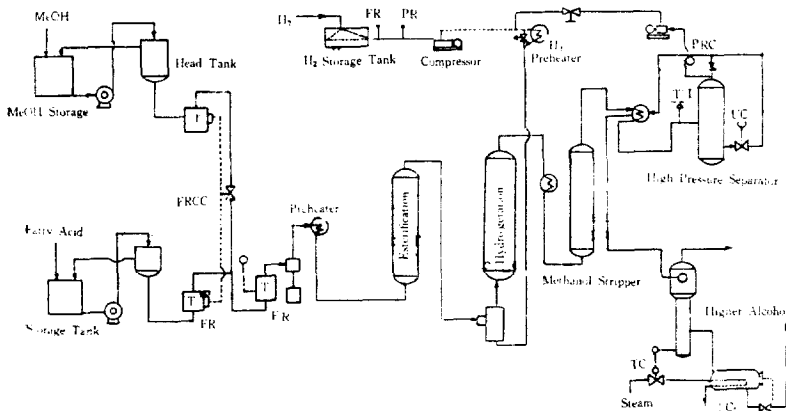


그림 1. 工 程 圖

### 物 質 收 支 例

Input		Output		Input		Output	
금속 Na	2000 lbs.	고급알콜	3350 lbs.	금속 Na	382 kgs.	고급알콜	1000 kgs.
椰子油	4800 "	苛性소다	3500 "	豆麻仁油	1193 "	苛性소다	3548 " (18.6% caustic)
MAA	4400 "	글리세린	650 "	MIBC(損失)	5 "	Glycerine 液	
Toluene	4400 "	MAA (回收)	4393 "	Toluene (損失)	5 "		
		Toluene (回收)	4393 "				

MAA : Methyl amyl alcohol

MIBC : Methyl Isobutyl Cabinol

### 原 單 位 量

椰 子 油	1234kg	
牛 脂		1195kg
水 素	370m <sup>3</sup>	330m <sup>3</sup>
Methanol (損失)	40kg	40kg
勞 務 費	4.3men·hr	4.3men·hr
電 力	550kwh	550kwh
重 油	500l	500l
Steam	3250kg	3250kg
用 水	130m <sup>3</sup>	130m <sup>3</sup>
製 品 (高級 alcohol)	1000kg	1000kg
副 產 物 (glycerine)	163kg	116kg

장 경제적인 方法이다.

### ii) Sodium Reduction(金屬 나트륨 還元法)

脂肪酸 ester의 金屬나트륨에 의한 還元法은 古典的인 Borweault-Blanc 法으로 實驗室的으로 利用되어 왔으나 高收率의 高級 alcohol을 얻는 方法은 Hansely \*7에 의해 研究되어 1942年 Du Pon't社에서 工業化되었다. 그러나 剩餘電力이 있어 安價하게 금속 \*8을 얻을 수 있을 때에는 有利한 方法이지만 現在는 事情이 一變하였으므로 美國에서도 稼動하지 않고 있는 實情이다. 裝置一例 \*8와 物質收支의 例단 브이겠다.

### iii) Saponification (抹香鯨油의 鹼化) \*9

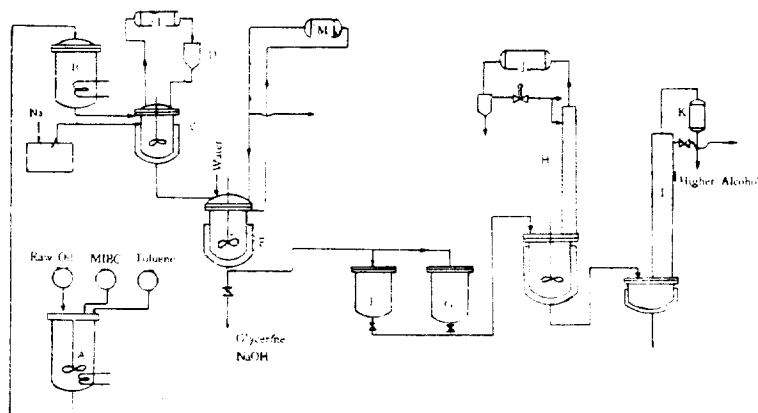


그림 2. A: 溶液調合槽, B: Feed Tank C: Reducer D: Hold-up Tank  
E: Hydrolysis Tank, F: Settler G: 貯槽 H: 溶劑回收塔  
I: 蒸溜塔, J. K. L. M. Condenser

抹香래(sperm)의 腦油 또는 皮油를 濃厚한 苛性소다 용액으로 高溫(200~280°C) 鹼化하면 高級 alcohol의 縮合物과 無水비누가 얻어진다. 高級 alcohol 分을 水洗, 脫水 writing의 工程을 거쳐 oleic-cetyl alc., cetyl-oleic alc. 로 나누고 한번 더 水添을 하면 cetyl alc. cetyl-stearic alc. 을 얻게 된다. 副産物로서 生成되는 無水비누를 酸分解하여 工業用 oleic acid 를 만든다.

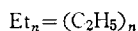
鹼化法은 日本 歐州等地에서 行하여 지고 있으나 副産物인 無水비누에 對한 需要가 激減함에 따라 고급 alc. 의 價格이 높아지게 되어 오늘날에는 經營上 困難한 方法이다.

#### iv) Ziegler 法

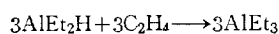
Ethylene 으로 부터 고급 alc. 을 製造하는 方法은 獨逸의 Ziegler \*10 에 依해 研究되어 美國의 Continental Oil Co. \*11 에 依해서 工業化된 process 이다. Conoco 의 商品名을 따서 Alfol 法이라 불리기도 한다. Ethylene, 알루미늄, 水素를 原料로 하여 다음과 같은 合成過程을 거쳐 生産되는 高級 alc. 은 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 사이의 임의의 alcohol 組成을 가질 수 있다. 現在 獨逸, 日本에서도 大規模의 工場이 建設되고 있는 中이다.

#### 反應式

##### ① Aluminium triethylene의 製造

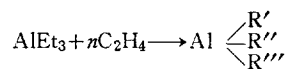


aluminium diethyl hydride.



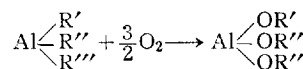
aluminium triethylene.

##### ② 重合



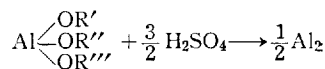
aluminium alkyl.

##### ③ 酸化



aluminium alkoxide.

##### ④ 加水分解



Alfol alcohols

Alfol alcohols

高純度の 알루미늄粉末을 질소 gas

로 運搬하여 90% 純度の 水素로 12atm 加壓下에 알루미늄으로 水分除去, 表面의 酸化物膜을 除去하여 活性化한다. 다음에 AlEt<sub>3</sub> 용액을 加壓下에 水素 gas 洗滌을 行하여 妨害物質을 除去하고 高純度の ethylene을 加한다. 純도가 나쁘면 AlEt<sub>3</sub>를 破壞, alcoholate가 되어 發火, 爆發의 原因의 된다.

Al에 ethylene과 水素를 同時に 加하면 ethylene에 水素添加反應이 일어나 損失이 있기 때문에 上式과 같이 二段으로 進行시킨다. 먼저 질소가스로 운반한 高純度の Al粉末表面의 酸化物膜을 除去하여 活性化시킨 다음 알루미늄으로 水分을 除去한 90% 純度の 水素와 水素 gas 洗滌을 行한 AlEt<sub>3</sub> 용액을 加한다. 이때의 反應條件은 200atm, 90~110°C 이다.

제 1段反應에서 生成된 AlEt<sub>2</sub>H를 다음에 ethylene으로 alkyl化하여 AlEt<sub>3</sub>를 만든다. 生成된 AlEt<sub>3</sub>中 1/3은 다음 工程으로 넘어가고 나머지 2/3는 反復 使用된다.

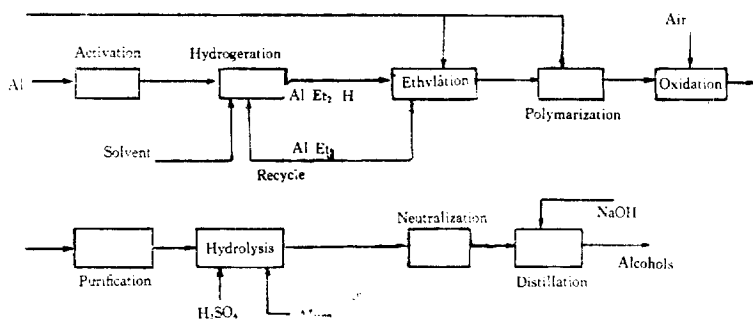


그림 3. 工程度

重合反應은 高溫, 高壓일수록 反應速度가 빨라져 120~250°C, 특히 200°C 以上이 되면 olefine 의 生成反應이 일어나서 150°C 以上에서 二量化된다. 따라서 反應은 100~120°C, 50~100 atm 으로 行한다.

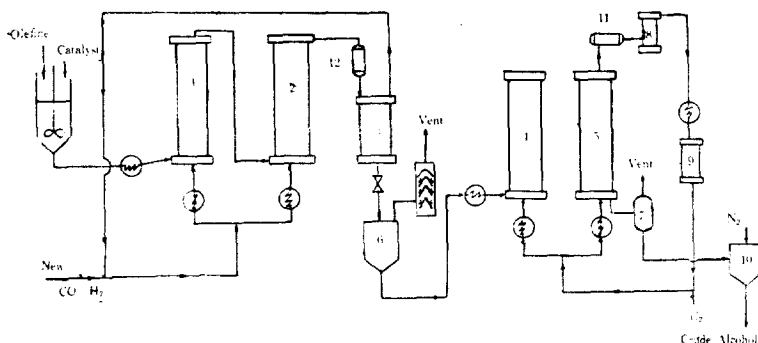
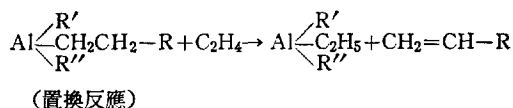
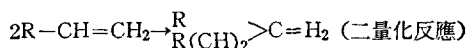
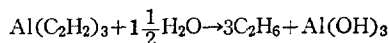


그림 4. 1,2:反應塔, 3: 分離器 4,5: 水添反應塔 6: Receiver 7,8: 分離塔  
9: Methanizer 10: Filter 11,12: Condenser.



重合反應은 發熱反應이므로 iso-heptane 으로 iso-heptane 을 물로 식힌다. 물로 직접냉각하게 되면  $\text{AlEt}_3$  의 漏泄이 있을 때 격렬한 爆發이 일어날 危險이 있다.



重合反應으로 生成되는 alkyl 의 炭素數의 分布는 反應條件에 依하여 容易하게 變更시킬 수 있다.

酸化 工程에서  $\text{AlEt}_3$  의 酸化는 공기로서 容易하게 되므로 -73°C 로 壓縮冷却, 乾燥시킨 공기를 常壓으로 使用한다.

水分이 存在하던 加水分解工程에서 alkyl 基가 paraffine 이 되어 離脫하여 ethylene 의 浪費가 있게 된다.

酸化에 依해 生成된 aluminium alkoxide 는 酸, 鹽基, 물 어느 것에나 쉽사리 加水分解되나 一般적으로 鐵分含量이 적은 黃酸中에서 行하여 黃酸알루미늄을 副產物로 얻는다.

最終 高級 alc. 은 水洗, 中和를 거쳐 蒸留에 依해 各種의 alcohol 로 分類, 製品化된다.

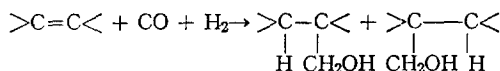
#### v) Oxo 法

二次 大戰中 獨逸에서는 Fisher-Tropsch hydrocarbon 을 熱分解하여 얻은  $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{15}$  의 olefine 으로 부터 洗劑用 高級 alc. 의 製造가 行하여 져 왔으나 最近에는

paraffine 의 熱分解 및 Alfen 法에 依한 安價한 高級 olefine 을 얻을 수 있게 되었다.

觸媒로서는 dicobalt octacarbonyl 또는 cobalt hydrocarbonyl 을 使用한다.

獨逸에서의 實施例는 다음과 같다. \*12



Olefine 과 cobalt 촉매의 混合物은 合成가스과 함께 反應器에 보낸다. Cobalt 는 carbonyl 되어 olefine 과 反應하여 aldehyde 를 生成한다.

이것을 水素添加裝置로 보내어 alcohol 로 만든다. 反應生成物中에 還元된 cobalt 는 濾別하여 觸媒로 再使用한다. 水添장치로 부터의 廢 gas 는 methanizer 를 통하여 methane 으로 하여 再使用한다.

#### 參考文獻

1. D&E, 1964 Annual p 11.
2. Perry, Schwartz, Berch: Surface Active Agents & Detergents, vol II. p 54~87, Interscience Pub (1958)
3. Allied Chem. Corp. Catalogue. California Chem. Co. "Sulfonation of Alkane with  $\text{SO}_3$ "
4. California Chem. Co. Catalogue.
5. 油脂化學 製品 便覽 p 772, 日刊工業新聞社 (1963)
6. Chem. Eng. 62, (3) 124~126 (1955)
7. Hansely, V. L. : I/EC, 39, 55(1947)
8. Kastens, M. L. : I/EC 41, 438(1949)  
Hill, E. F. et. al: ibid. 46, 1917(1954)
9. Schwartz, Perry & Berch: Surface Active Agents & Detergents. vol. II. p 45.  
油脂化學 製品 便覽 p 280
10. 石井義郎 et. al: 新しい界面活性劑, 共立出版社 (1964)
11. J. A. Acciarri, et. al: Chem. Eng. Prog. 59, 85 (1962)
12. M. M. Holm, et. al: First Final Report No, 1000 Office Milit, Gov't fer Germany(US)