

## *N,N-dialkyl piperidinium bromide 와 N,N-dialkyl morpholinium bromide 를 이용한 당액 정제에 관한 연구*

윤 구 식 · 정 한 모

화 학 과

(1982. 6. 30 접수)

### 〈요 약〉

Piperidine 및 morpholine을 *n*-alkyl bromide와 반응시켜 얻어지는 양이온 계면활성제인 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide 와 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide를 이용하여 당액정제 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

양이온 계면활성제 및  $P_2O_5$ 의 사용량이 증가함에 따라 탈색율이 증가하였다.

한편, 계면활성제의 소수성이 증가함에 따라 탈색율이 감소하였는데 이는 계면활성제와 당액중 불순물과의 반응에서 거대한 alkyl 기의 입체장애가 증가함에 의한 것으로 생각된다.

## *Study on the refining of sugar liquor by *N,N*-dialkyl piperidinium bromide and *N,N*-dialkyl morpholinium bromide*

Yoon, Koosik · Jeong, Hanmo

Department of Chemistry

(Received June 30, 1982)

### 〈Abstract〉

The decolorization effect of cationic surfactant, *N,N*-dialkyl piperidinium bromide and *N,N*-dialkyl morpholinium bromide, on sugar solution was investigated.

The decolorization was increased with the amount of surfactant and  $P_2O_5$  used. And the decolorization was decreased with the hydrophobicity of surfactant used. This decrease was attributed to the increase of the steric hindrance of two bulky alkyl group at the reaction with colorant.

### I. 서 론

양이온 계면활성제를 이용한 糖液(sugar liquor) 정제 공정이 1960년대 말 영국의 Tate & Lyle 社에 의하여 개발된 이래 이 공정의 효율성이 많은 경제적 공장에서 인정 받고 있음은 전문 보고에서 밝힌 바 있다.<sup>(1)(2)(3)</sup>

특히 pyridine 과 quinoline 을 *n*-alkyl bromide 와 반응시켜 얻어지는 양이온 계면활성제인 *N*-alkyl

piperidinium bromide 와 *N*-alkyl quinolinium bromide의 경우 계면활성제의 화학적 구조가 정제효과에 미치는 영향에 대해서는 전문 보고에서 상세히 기술하였다.<sup>(4)(5)</sup> 이에 의하면 이 두가지 계면활성제의 경우 *n*-alkyl 기의 탄소수, 즉 양이온 계면활성제의 소수성이 증가할수록 그 정제 효과가 증가하였다.

본 보고서에서는 piperidine 과 morpholine 을 각각 탄소수가 다른 *n*-alkyl bromide인 *n*-tetradecyl bromide, *n*-hexadecyl bromide, *n*-octadecyl

bromide 와 반응시켜 소수성기의 질이가 다른 세 종류의 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide 와 세 종류의 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide 를 합성하여 소수성기의 드기와 경제 효과 사이의 관계를 밝히고자 한다.

## II. 실험

### 1. 설 탕

세당분리가 끝난 호주산 원당을 제일제당으로부터 공급받아 사용하였다. 설탕 용액은 중량 %로 65 %( $65^{\circ}\text{Bx}$ )로 하여 경제 실험을 행하였다.

### 2. 양이온 계면활성제<sup>(6)(7)</sup>

\**N,N*-diakyl piperidinium bromide;

- *N,N*-ditetradecyl piperidinium bromide
- *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide
- *N,N*-dioctadecyl piperidinium bromide

\**N,N*-dialkyl morpholinium bromide;

- *N,N*-diteradecyl morpholinium bromide
- *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide
- *N,N*-dioctadecyl morpholinium bromide

a. 해당 *n*-alkyl halide(동경화성제 특급시약)를 두배의 amine(동경화성제 특급시약)과 상온에서 이틀간 반응시킨다.

b. 반응 결과 생성된 액상의 *N*-alkyl piperidine 혹은 *N*-alkyl morpholine 을 고상의 piperidinium bromide 혹은 morpholinium bromide 와 여과에 의해 분리한다.

c. *N*-alkyl piperidine 혹은 *N*-alkyl morpholine 을 빈에 해당하는 *n*-alkyl halide 와 상온에서 사흘간 반응시킨다.

d. 반응에 의해 얻어지는 고상의 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide 혹은 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide 를 여과하여 분리한다.

e. 얻어진 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide 혹은 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide 를 ethyl alcohol 로 용해한 후 ether 로 재결정한다. 이를 3회 실시한다.

합성한 계면활성제는 경제 실험에서 중량 %로 0.75% 수용액으로 하여 사용하였다.

### 3. $\text{P}_2\text{O}_5$

$\text{P}_2\text{O}_5$ (Hayashi 제 특급시약)를 중류수를 사용하

여 0.075M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  수용액으로 만든 후 경제 실험에 사용하였다.

### 4. $\text{CaO}$

$\text{CaO}$ (Hayashi 제 특급시약)를 중류수로 중량 %로 5% 수용액을 만든 후 경제 실험에 사용하였다. 사용 직전 반드시 혼들어 일정 농도를 유지하도록 하였다.

### 5. Polyacrylamide

영국 Tate & Lyle 社 제품인 polyacrylamide (상품명 : Taloflote)를 중량 %로 0.03% 수용액으로 하여 사용하였다.

### 6. 경제실험<sup>(5)</sup>

경제실험은 다음 순서에 의해 행하였다.

a. 65% 설탕용액을 시험관에 담고 해당량(200, 400, 800, 1,200, 1,600, 2,000 ppm on sugar solids)의 양이온 계면활성제를 넣고 섞는다.

b. 해당량의  $\text{P}_2\text{O}_5$ (500, 700 ppm on sugar solids)를 넣고 섞는다.

c.  $\text{CaO}$  수용액으로 당액의 pH를 8.0으로 맞춘 뒤 중류수를 사용하여 농도를 50%( $50^{\circ}\text{Bx}$ )로 조정한다.

d. 시험관을 밀봉한 뒤 항온조에서  $75^{\circ}\text{C}$ 를 유지한 채 한시간 동안 가열한다.

e. 항온조에서 시험관을 꺼낸 뒤 즉시 Polyacrylamide(5ppm on sugar solids)를 투입하고 섞은 후 상온에서 12시간 방치한다.

f. 원심분리기로 응집된 불순물을 분리한 후 pH를 7.5로 조정하고 spectrophotometer(Model: Bausch & Lomb 社 Spectronic 21)를 사용하여 420 nm에서 흡광도를 측정한다.<sup>(8)</sup>

g. 탈색율은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{탈색율}(\%) = \frac{\text{미 경제 당액의 } - \text{ 경제 당액의}}{\text{흡광도}} \times 100$$

## III. 결과 및 고찰

실험 결과 당액 경제에 영향을 미치는 인자들을 계면활성제의 사용량, 일차응집에 사용된  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 양, 계면활성제의 구조의 순서로 분석하면 다음과 같다.

### 1. 계면활성제의 사용량

Fig.1에 *N,N*-ditetradecyl piperidinium bromide와 *N,N*-ditetradecyl morpholinium bromide의, Fig.2에 *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide와 *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide의 사용량에 따른 탈색율의 변화를 도시하였다. 이에 의하면 계면활성제의 사용량의 증가에 따라 탈색율이 계속 증가함을 볼 수 있으며, 전번 보고에서 관찰한 *N*-alkyl pyridinium bromide와 *N*-alkyl quinolinium bromide에서와 같은 과정 특입시의 재용해 현상은 볼 수 없었다.

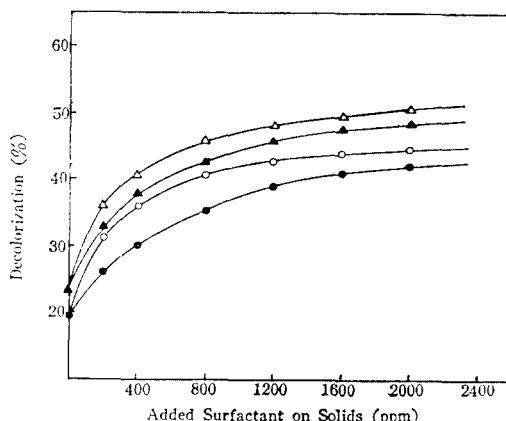


Fig.1 The Decolorization Effect of *N,N*-ditetradeethyl piperidinium bromide and *N,N*-ditetradeethyl morpholinium bromide.

- : *N,N*-ditetradeethyl piperidinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-500 ppm on solids)
- ▲ : *N,N*-ditetradeethyl piperidinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)
- : *N,N*-ditetradeethyl morpholinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-500 ppm on solids)
- △ : *N,N*-ditetradeethyl morpholinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)

### 2. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 사용량

Fig.1과 Fig.2에 의하면 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 사용량이 많은 경우 탈색율이 큼을 알 수 있으며 이는 전번 보고의 결과와 동일하다.

### 3. 계면활성제의 구조

Fig.3에 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide의, Fig.4에 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 사용량이 700ppm인 경우에 대하여 탈색율을 도시하였다. 이에 의하면 piperidine과 mor-

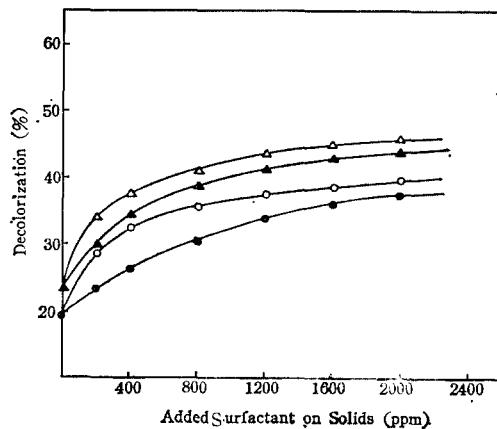


Fig.2 The Decolorization Effect of *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide and *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide.

- : *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-500 ppm on solids)
- ▲ : *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)
- : *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-500 ppm on solids)
- △ : *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)

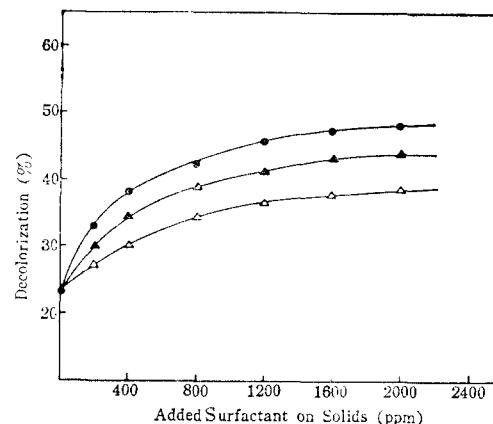


Fig.3 The Decolorization Effect of *N,N*-dialkyl piperidinium bromides.  
(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)

- : *N,N*-ditetradeethyl piperidinium bromide
- ▲ : *N,N*-dihexadecyl piperidinium bromide
- △ : *N,N*-dioctadecyl piperidinium bromide

pholine ring에 결합하고 있는 alkyl 기의 탄소수가 증가할수록, 즉 양이 온 계면활성제의 소수성이 증가할수록 경제 효과가 감소됨을 볼 수 있다. 이

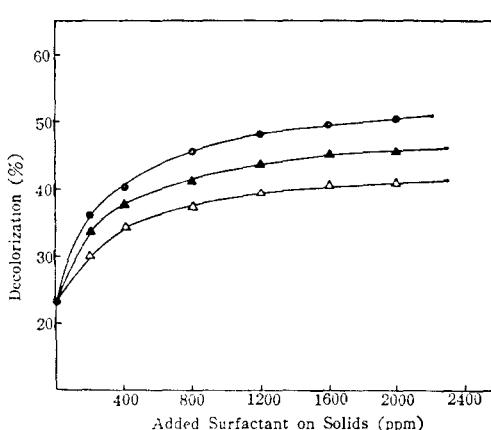


Fig. 4 The Decolorization Effect of *N,N*-dialkyl morpholinium bromides.

(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)

- : *N,N*-ditetradecyl morpholinium bromide
- ▲: *N,N*-dihexadecyl morpholinium bromide
- △: *N,N*-dioctadecyl morpholinium bromide

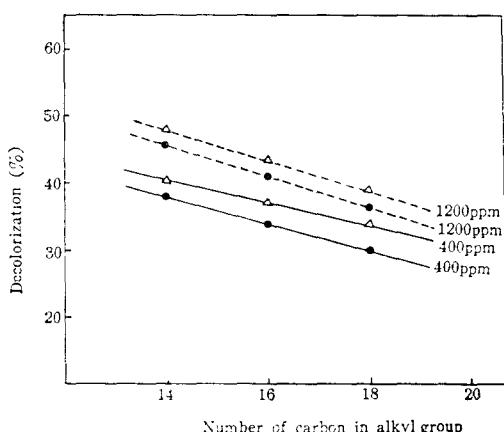


Fig. 5 The Effect of Hydrophobicity on Decolorization at Various Added Surfactant (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-700 ppm on solids)

- : *N,N*-dialkyl piperidinium bromides
- △: *N,N*-dialkyl morpholinium bromides

는 전면 보고서에서 본 *N*-alkyl pyridinium bromide 와 *N*-alkyl quinolinium bromide 의 경우와는 반대임을 알 수 있다. 이러한 결과는 *N*-alkyl pyridinium bromide 와 *N*-alkyl quinolinium bromide 의 경우는 계면활성제의 소수성이 증가하

면 계면활성제와 당액 중의 착색 불순물과의 반응에 의하여 형성된 비수용성 화합물의 소수성이 증가하여 착색불순물의 제거효율이 높은데 반해 *N,N*-dialkyl piperidinium bromide 와 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide 의 경우는 거대한 alkyl 기가 두개 존재하므로 착색불순물과의 반응이 입체적 장애에 의하여 크게 방해받고 있으며 이 장애는 alkyl 기의 크기가 커짐에 따라 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 5에 양이온 계면활성제의 사용량이 400, 1,200ppm인 경우 alkyl 기의 탄소수에 대한 탈색율의 변화를 도시하였다.

## II. 결 론

*N,N*-dialkyl piperidinium bromide 와 *N,N*-dialkyl morpholinium bromide 의 경우 탈색율이 alkyl 기의 탄소수가 증가할수록 감소하였다. 이는 거대한 두개의 alkyl 기의 크기가 증가함에 따라 착색불순물과의 반응에서의 입체장애가 증가함에 의한 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. M.C. Bennett, Sugar Industry Technologists, 52(1972).
2. M.C. Bennett, U.S. Patent, 3698951(1972).
3. John T.Rundell, Sugar Industry Technologists, 83(1975).
4. 윤구식 · 정한모, UIT Report, Vol. 13, No.1, 131(1982).
5. Bennett, Gardiner, Abram, and Rundell, International Society of Cane Technologists, 1569(1972).
6. R.S. Shelton, M.G. Van Campen, and et al., J. Am. Chem. Soci., 68, 757(1946).
7. Martin E.McGreal, Joseph B.Niederl, J. Am. Chem. Soci., 63, 1476(1941).
8. George P.Meade and James C.P. Chen, Cane Sugar Handbook, John Wiley & Sons, 10th ed.(1977).