

N-alkyl pyridinium bromide 와 N-alkyl quinolinium bromide 를 이용한 당액 정제에 관한 연구

윤 구 식 · 정 한 모

화 학 과

(1981.12.30 접수)

〈요 약〉

Pyridine 및 Quinoline 을 n-alkyl bromide 와 반응시켜 얻어지는 양이온 계면활성제인 N-alkyl pyridinium bromide 와 N-alkyl quinolinium bromide 를 이용하여 당액정제실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

양이온 계면활성제의 사용량이 증가함에 따라 난색율이 증가하나 일정량 이상을 가하면 오히려 감소하였다. 이 감소현상은 착색 불순물의 재용해에 기인한다.

또 비수용성화합물의 형태로 변화된 착색물질의 인카운집에 사용된 P_2O_5 의 양이 증가할수록 탈색효과가 증가하였으며, 사용한 양이온 계면활성제의 소수성이 증가할수록 탈색율이 증가하는 경향을 보였다.

이로부터 당액정제에 사용되는 양이온 계면활성제는 그 수용성에 큰 강애를 주지 않는 한 소수성이 클수록 탈색효과가 큼을 알 수 있다.

Study on the refining of sugar liquor by N-alkyl pyridinium bromide and N-alkyl quinolinium bromide

Yoon, Koosik · Jeong, Hanmo

Department of Chemistry

(Received December 30, 1981)

〈Abstract〉

The decolorization effect of cationic surfactant, N-alkyl pyridinium bromide and N-alkyl quinolinium bromide, on sugar solution was investigated.

The decolorization was increased with the amount of surfactant used. But, in the case of too much dosage, the decolorization was rather reduced. It is due to the redissolution of colorant-surfactant complex.

And the decolorization was increased with the amount of P_2O_5 used and with the hydrophobicity of the cationic surfactant used.

It can be derived from these results that the decolorization effect of cationic surfactant is increased with the hydrophobicity, so long as the solubility of surfactant in water is not largely damaged.

I. 서 론

은 이온교환수지를 이용하여 당액중의 음이온 착색물질을 제거함으로써 이루어진다.⁽¹⁾

1965년 Benett 는 당액 중에 용해되어 있는 음이온 착색물질은 양이온 계면활성제와 난용하여 비수용성화합물(sugar liquor)의 정제는 활성탄, 골탄, 혹은 이온 교환수지를 이용하여 정제한다.

응집 화합물을 링상하고 이는 부상(flotation) 단계에 의하여 제거될 수 있음을 밝히고 이 원리를 이용한 Talofloc process를 고안하였다.^(2,3) 1971년 처음으로 Talofloc process의 운전결과가 보고된 이래로 많은 건설 및 지방 공장이 이 공정을 채택하고 있으며 이들에 의하면 Talofloc process가 기존의 정제공정에 비해 운전비용, 경제능력 등의 모든 면에서 월등한 것으로 보고되고 있다.⁽⁴⁾

본 실험에기는 pyridine과 quinoline으로 부터 얻어지는 양이온 계면활성제의 당액 정제에의 이용 가능성과 세면 공정의 구조가 당액 정제에 미치는 영향을 체계적으로 밝히기 위하여 pyridine과 quinoline을 각각 탄소수가 다른 alkyl bromide인 n-dodecyl bromide, n-tetradecyl bromide, n-hexadecyl bromide, n-octadecyl bromide, n-eicosyl bromide와 반응시켜 수소성기의 길이가 다른 다섯 종류의 N-alkyl pyridinium bromide와 다섯 종류의 N-alkyl quinolinium bromide를 합성하여 이들의 단액효과를 비교하였다.⁽⁴⁾

II. 실험

1. 설 탕

제당분리가 끝난 호주는 원당을 제일제당으로부터 공급받아 사용하였다. 설탕 용액은 중량 %로 65%(65°Bx)로 하여 건이 실험을 행하였다.

2. 양이온 계면활성제⁽⁵⁾

a. N-alkyl pyridinium bromide; N-dodecyl pyridinium bromide, N-tetradecyl pyridinium bromide, N-hexadecyl pyridinium bromide, N-octadecyl pyridinium bromide, N-eicosyl pyridinium bromide.

해당 n-alkyl bromide(동경화성제 특급시약)를 3.0% 과량의 pyridine(동경화성제 특급시약)과 용매 없이 80°C에서 12시간 동안 가열시켜 반응시킨 후 ethanol에 녹인 뒤 diethylether를 사용하여 재결정하였다. 재결정은 동일한 방법으로 2회 실시하였다.

b. N-alkyl quinolinium bromide; N-dodecyl quinolinium bromide, N-tetradecyl quinolinium bromide, N-hexadecyl quinolinium bromide, N-octadecyl quinolinium bromide, N-eicosyl quinolinium bromide.

해당 n-alkyl bromide(동경화성제 특급시약)를 30% 과량의 quinoline(동경화성제 특급시약)과 용매없이 상온에서 1주일 동안 빙차시켜 반응시킨 후 ethanol에 녹인 뒤 diethyl ether를 사용하여 재결정하였다. 재결정은 동일한 방법으로 2회 실시하였다.

합성한 저면 활성제는 정제실험에서 중량 %로 0.75% 수용액으로 하여 사용하였다.

3. P₂O₅

P₂O₅ (Hayashi제 특급시약)를 증류수를 사용하여 0.075 M H₃PO₄ 수용액으로 만든 후 정제실험에 사용하였다.

4. CaO

CaO (Hayashi제 특급시약)를 증류수로 중량 %로 5% 수용액을 만든 후 정제실험에 사용하였다. 사용 직전 빙차로 혼들어 일정한 농도를 유지하도록 하였다.

5. Polyacrylamide

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

6. 정제 실험⁽⁴⁾

정제실험은 다음 순서에 의해 행하였다.

a. 65%설탕용액을 시험관에 담고 해당량의(200, 400, 800, 1200, 1600, 2000 ppm on sugar solids) 양이온 계면활성제를 넣고 섞는다.

b. 해당량의 P₂O₅(500, 700ppm on sugar solids)를 넣고 섞는다.

c. CaO 수용액으로 당액의 pH를 8.0으로 맞춘 뒤 증류수를 사용하여 농도를 50%(50°Bx)로 조정한다.

d. 시료관을 밀봉한 뒤 항온조에서 75°C를 유지한 채 한시간 동안 가열한다.

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

f. 원상분리기로 응집된 불순물은 분리한 후 pH를 7.5로 조정하고 spectrophotometer (Model: Bausch & Lomb사 Spectronic 21)를 사용하여 420nm에 빛 흡광도를 측정한다.⁽⁶⁾

g. 탈색율은 다음식에 의하여 구하였다.

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

III. 결과 및 고찰

실험 결과 당액 정제에 영향을 미치는 인자들을 계면활성제의 사용량, 일차 응집에 사용한 P_2O_5 의 양, 계면활성제의 구조의 순서로 분석하면 다음과 같다.

1. 계면활성제의 사용량

Fig.1 에 N-hexadecyl pyridinium bromide 및 N-hexadecyl quinolinium bromide 의 Fig.2 에 N-octadecyl pyridinium bromide 및 N-octadecyl quinolinium bromide 의 사용량에 따른 탈색율의 변화를 도시하였다. 이에 의하면 N-alkyl pyridinium bromide 의 경우는 800 ppm 까지, N-alkyl quinolinium bromide 의 경우는 1200ppm까지는 사용량

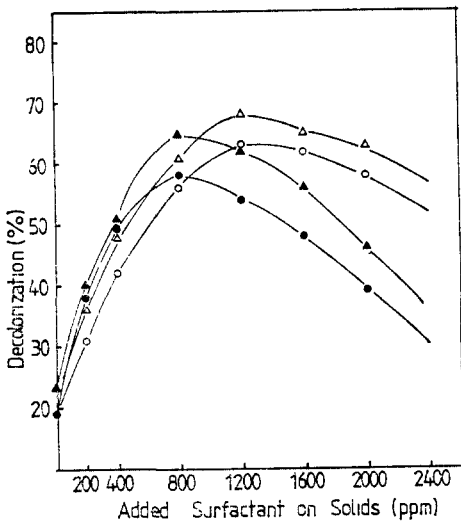


Fig.1 The Decolorization Effect of N-hexadecyl pyridinium bromides and N-hexadecyl quinolinium bromides

- : N-hexadecyl pyridinium bromide (P_2O_5 -500ppm on solids)
- ▲: N-hexadecyl pyridinium bromide (P_2O_5 -700ppm on solids)
- : N-hexadecyl quinolinium bromide (P_2O_5 -500ppm on solids)
- △: N-hexadecyl quinolinium bromide (P_2O_5 -700ppm on solids)

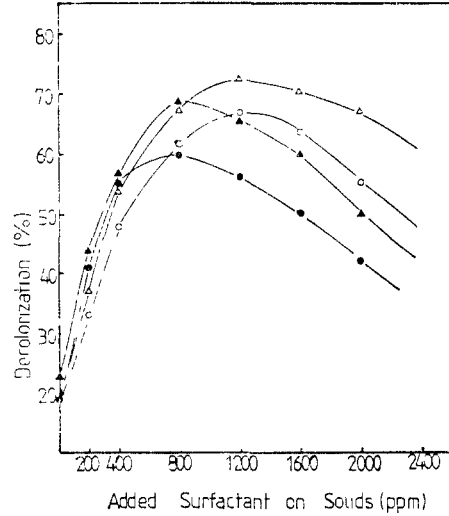


Fig.2 The Decolorization Effect of N-octadecyl pyridinium bromides and N-octadecyl quinolinium bromides

- : N-octadecyl pyridinium bromide (P_2O_5 -500ppm on solids)
- ▲: N-octadecyl pyridinium bromide (P_2O_5 -700ppm on solids)
- : N-octadecyl quinolinium bromide (P_2O_5 -500ppm on solids)
- △: N-octadecyl quinolinium bromide (P_2O_5 -700ppm on solids)

의 증가에 따라 탈색율이 증가하나 그 이후에는 오히려 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

이와 같은 계면활성제의 과다 투입의 경우 탈색율의 감소 현상은 Fig.3에 의하여 설명할 수 있다. (1) 즉 수용성 착색 불순물(A)는 적당량의 계면활성제에 의하여 비수용성 화합물(B)를 형성한다. 하지만 계면활성제가 과량 투입된 경우는 (C)와 같이 과량 흡착된 양이온 계면활성제에 의하여 양전하는 띄는 수용성 물질로 바뀌어 재용해 하게 된다.

한편, N-alkyl quinolinium bromide 가 N-alkyl pyridinium bromide 에 비해 재용해 능도가 큰 것은 aromatic ring 의 크기 차이에 의한 steric effect 와 분자량 차이에 의한 덩량 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

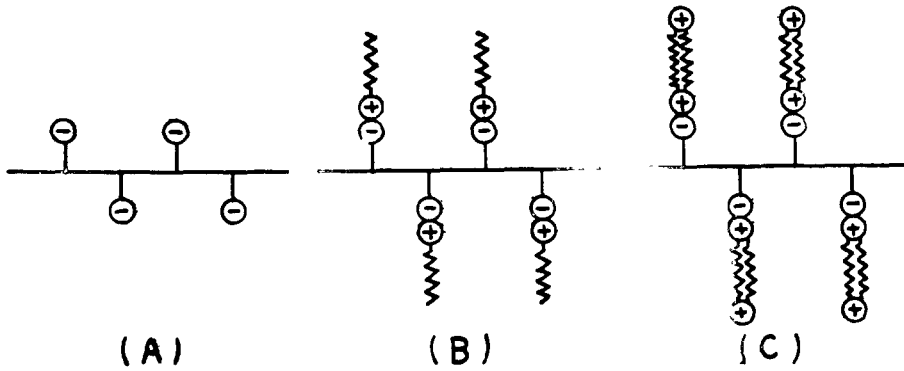


Fig.3 Interaction of Cationic Surfactant with Colorant

- (A) Colorant Molecule, Highly Soluble
- (B) Colorant-Surfactant Complex, Insoluble
- (C) Colorant-Surfactant Complex, Soluble

2. P₂O₅ 사용량

Fig.1, Fig.2에 의하면 비수용성 화합물의 형태로 변화된 착색물질의 일차응집에 사용된 P₂O₅의 사용량이 증가할수록 탈색율이 향상됨을 알 수 있다.

3. 계면활성제의 구조

Fig.4에 N-alkyl pyridinium bromide의, Fig.5에 N-alkyl quinolinium bromide의 P₂O₅의 사용량이 700ppm인 경우에 대하여 탈색율을 도시하였다. 이에 의하면 pyridine 및 quinoline ring에 결

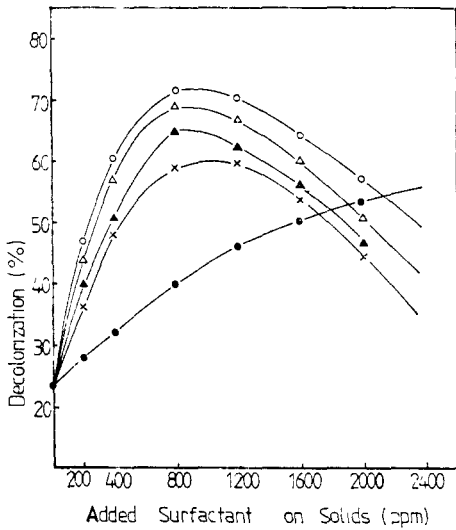


Fig.4 The Decolorization Effect of N-alkyl pyridinium bromides

- (P₂O₅: 700ppm on solids)
- : N-dodecyl pyridinium bromide
 - ×: N-tetradecyl pyridinium bromide
 - ▲: N-hexadecyl pyridinium bromide
 - △: N-octadecyl pyridinium bromide
 - : N-eicosyl pyridinium bromide

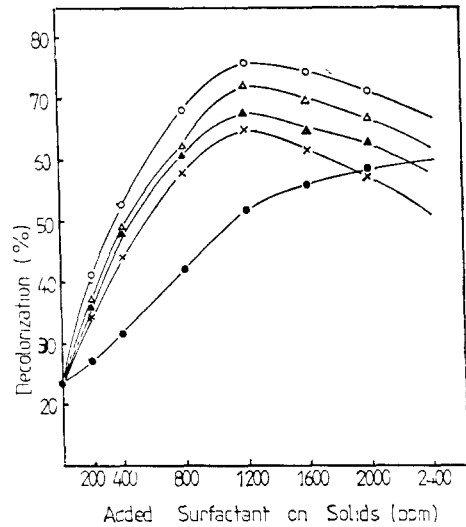


Fig.5 The Decolorization Effect of N-alkyl quinolinium bromides

- (P₂O₅: 700ppm on solids)
- : N-dodecyl quinolinium bromide
 - ×: N-tetradecyl quinolinium bromide
 - ▲: N-hexadecyl quinolinium bromide
 - △: N-octadecyl quinolinium bromide
 - : N-eicosyl quinolinium bromide

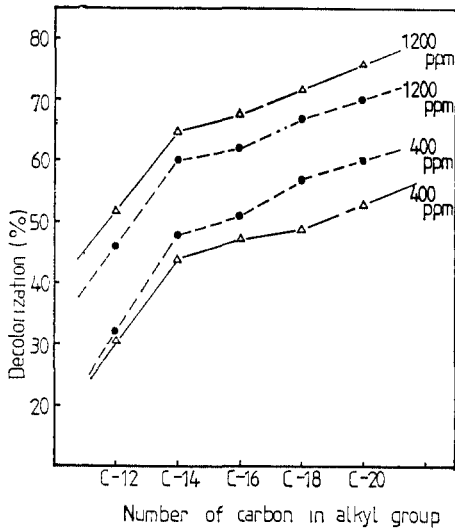


Fig.6 The Effect of Hydrophobicity on Decolorization at various Added Surfactant
 (P₂O₅: 700ppm on solids)
 ●: N-alkyl pyridinium bromides
 △: N-alkyl quolinium bromides

합하고 있는 alkyl 기의 탄소수가 증가할수록, 즉 양이온 계면활성제의 소수성이 증가할수록 정제 효과가 증가함을 볼 수 있다. 양이온 계면활성제의 사용량이 400, 1200 ppm 인 경우 alkyl 기의 탄소수에 대한 탈색율의 변화를 도시하면 Fig.6 과 같다. 이와 같은 탄소수의 증가에 따른 탈색율의 향상은 계면활성제의 소수성의 증가에 의해 계면활성제와의 반응에서 생성된 비수용성 화합물의 소수성이 증가하여 쉽게 응집되어짐에 따른 것으로 생각된다.

IV. 결 론

양이온 계면활성제를 이용한 당액정제에서 그 정제 효과는 사용한 계면활성제의 소수성이 증가할수록 증가한다. 그러나 소수성이 큰 계면활성제는 착색물질과의 결합에서 형성된 비수용성 화합물이 쉽게 응집되지 하는 장점이 있지만 과다하게 소수성이 크면 애초당액에 투입시 용해도가 문제가 된다. 따라서 당액 정제에 사용되는 양이온 계면활성제는 어느 정도의 수용성을 가지면서 될 수 있으면 큰 소수성을 지니는 구조가 필요한 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. Bennett, Gardiner, Abram, and Rundell, International Society of Cane Technologists, 1569(1972).
5. R.S. Shelton, M.G. Van Campen, and et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 757(1946).
6. George P. Meade and James C.P. Chen, Cane Sugar Handbook, John Wiley & Sons, 10th ed., (1977).