(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월11일
(11) 등록번호 10-2109134
(24) 등록일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 67/08 (2006.01) *B01J 27/053* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C07C 67/54* (2006.01)
C07C 69/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 67/08 (2013.01)
B01J 27/053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0155993
(22) 출원일자 2019년11월28일
심사청구일자 2019년11월28일
(56) 선행기술조사문헌
CN108558659 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
대달산업주식회사
경상북도 영천시 금호읍 영천산단로 189
(72) 발명자
권현달
서울특별시 강남구 도곡로13길 19, 102동 902호(역삼동, 역삼동 롯데캐슬 노블)
이해민
경기도 안산시 상록구 해양1로 11, 605동 2204호(사동, 안산고잔6차푸르지오)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

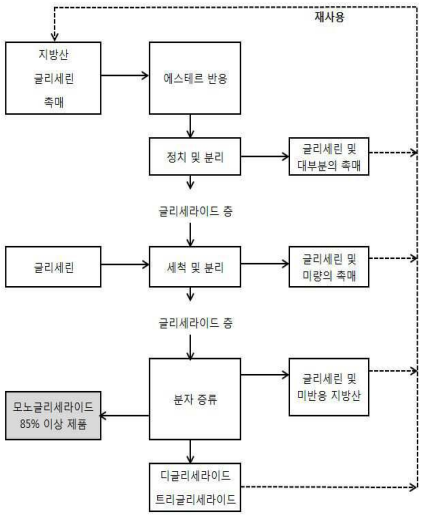
심사관 : 홍수민

(54) 발명의 명칭 **모노글리세라이드의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드의 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 31/0225 (2013.01)
C07C 67/54 (2013.01)
C07C 69/30 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
CN109354573 A
JP6584865 B2
KR101847780 B1
KR101701756 B1
KR1020120113819 A
KR1020020081936 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산(medium chain fatty acid) 및 글리세린을 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득하는 것; 및

(b) 상기 반응 생성물을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 모노글리세라이드를 수득하는 것

을 포함하고,

상기 산 촉매는 글리세린 용해성인 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 중쇄 지방산은 카프릴산(caprylic acid), 펠라르곤산(pelargonic acid), 카프르산 (capric acid), 운데실산(undecylic acid), 및 라우르산(lauric acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 중쇄 지방산 1 당량에 대하여 상기 글리세린은 3 당량 내지 5 당량으로 사용되는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 300 ㎜Hg 내지 600 ㎜Hg의 저압 조건 하에서 수행되는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 80℃ 내지 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응 동안 증류되어 배출되는 물의 양 또는 반응기 내부의 미반응된 상기 지방산의 양에 따라 상기 에스테르화 반응의 완료 여부를 확인하는 것을 포함하는, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 반응 생성물을 수득한 후, 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것을 추가 포함하는, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 글리세라이드 층에 상기 에스테르화 반응 후 잔존하는 상기 촉매를 상기 (b)의 글리세린으로 세척하는 것을 포함하는, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 분자 증류에 의해 상기 (b)의 글리세린으로 세척된 상기 반응 생성물이 저비점 물질인 글리세린 및 미반응 지방산, 중비점인 모노글리세라이드, 및 고비점 물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드로 분리되는 것인, 모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 모노글리세라이드의 제조 방법에 따라 수득되는 생성물에 대하여 상기 모노글리세라이드의 함량이 85 중량% 내지 95 중량%인 것인,

모노글리세라이드의 제조 방법.

청구항 13

모노글리세라이드 제조 공정 후, 글리세린 및 촉매의 회수 방법으로서,

(a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것; 및

(b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 상기 글리세린 층, 및 상기 글리세라이드 층을 세척한 상기 글리세린에 포함되어 있는 글리세린 및 상기 산 촉매를 회수하는 것

을 포함하는, 회수 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 지방산 1 당량에 대하여 상기 에스테르화 반응의 반응물인 상기 (a)의 글리세린은 3 당량 내지 5 당량으로 사용되는 것인, 회수 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 지방산은 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산을 포함하는 것인, 회수 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 회수 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 300 ㎜Hg 내지 600 ㎜Hg의 저압 조건 및 80℃ 내지 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것인, 회수 방법.

청구항 18

(a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것;

(b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 저비점 물질인 글리세린 및 미반응 지방산, 중비점인 모노글리세라이드, 및 고비점 물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드로 분리하는 것; 및

(c) 상기 (a)에서 미반응된 상기 글리세린 및 상기 산 촉매가 포함된 상기 글리세린 층, 상기 (b)에서 상기 글리세라이드 층을 세척하여 상기 산 촉매가 포함된 글리세린, 및 상기 분자 증류에 의해 수득되는 상기 저비점 물질 및 상기 고비점 물질을 회수하여 모노글리세라이드의 제조에 재사용하는 것

을 포함하는, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 지방산은 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산을 포함하는 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

상기 에스테르화 반응은 300 ㎜Hg 내지 600 ㎜Hg의 저압 조건 및 80℃ 내지 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 따라 수득되는 생성물에 대하여 상기 모노글리세라이드의 함량이 85 중량% 내지 95 중량%인 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 23

제 18 항에 있어서,

상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정은 1 회 내지 5 회 반복되는 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

청구항 24

제 18 항에 있어서,

상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정의 반복 시, 반응에 필요한 양의 상기 지방산을 추가하여 수행되는 것인, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드의 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 동식물로부터 수득되는 지방산 중 탄소수가 8 개인 카프릴산, 10 개인 카프르산, 12 개인 라우르산 등을 통상적으로 중쇄 지방산이라 하며, 탄소수가 18 개인 스테아린산, 16 개인 팔미틱산, 14 개인 미리스틱산 등으로 이루어진 장쇄 지방산과 구별되어 그 중요성이 부각되고 있다. 천연에 존재하는 지방을 구성하고 있는 지방산 대부분은 탄소수 14 이상인 장쇄 지방(올리브유, 카놀라유, 참기름 등)으로서 에너지로서 대사되기 어렵고 체지방으로서 축적되기 쉽지만, 중쇄 지방산은 장쇄 지방산보다 흡수가 4 배나 빠르고 대사도 10 배나 빠르며, 이에 따라 에너지 이용 속도가 빠른 것으로 알려져 있다. 또한, 중쇄 지방산은 소화기 내에 존재하는 미생물의 균형에 영향을 미치는데, 특히, 소화기 병원균으로 알려진 대장균 또는 살모넬라균과 같은 장내 병원성 미생물에 대하여 우수한 항균 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.

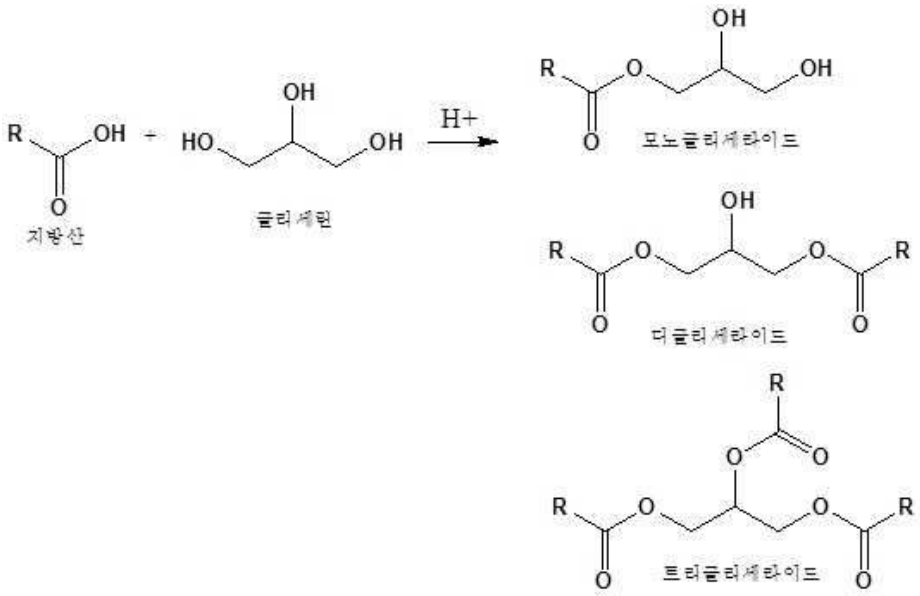
[0004] 또한, 탄소수가 8 개인 카프릴산, 탄소수가 10 개인 카프르산의 글리세라이드, 또는 이들의 혼합물은 화장품에 첨가되어 피부보습제, 피부연화제, 유화제 및 점증제의 효과를 발휘하며, 이들은 불포화지방산이 아니기 때문에 산화안정성이 매우 높아 이용 빈도가 높다. 또한 카프릴산과 카프르산에 글리세린이 각각 한 분자씩 결합되어 있는 카프릴릭 모노글리세라이드와 카프릭 모노글리세라이드는 피부보습제, 유화제 등의 기능 이외에도 박테리아, 곰팡이 및 효모에 넓은 스펙트럼의 항균성을 가지고 있으며 산과 알칼리 및 온도에 대해서도 비교적 높은

안정성을 보유하여 천연 원료로 만들어진 화장품의 다기능성 방부제로 그 사용량이 급격히 증가하고 있다.

[0005] 동식물에서 얻어진 오일과 글리세린을 알칼리 촉매 하에서 반응시켜서 모노글리세라이드를 얻는 에스테르 교환 반응(transesterification)은 종래부터 공업적으로 많이 이용되어 제조방법으로서 널리 알려졌으나, 오일은 여러 종류의 지방산으로 이루어져 있고, 특히, 장쇄 지방산을 많이 함유하므로, 동식물에서 얻어지는 오일과 글리세린으로부터 수득되는 모노글리세라이드는 장쇄 지방산이 많이 함유된 혼합물이다.

[0006] 모노글리세라이드를 제조하는 또 다른 방법은 지방산과 글리세린을 산 촉매 하에서 직접적으로 에스테르화 반응을 수행하는 것이다. 그러나, 상기 반응 완료 후 촉매 제거를 위한 세척 공정, 예를 들어, 물로서 세척하는 공정이 필요하며, 이 경우 과잉으로 사용된 글리세린의 회수가 어렵다.

[0007] 또한, 지방산과 글리세린을 산 촉매 하에서 에스테르화 반응을 시켜 글리세라이드를 제조할 때, 하기와 같이 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 혼합물이 생성되는 문제점이 있다:

[0008] 

[0009] 여기서, 모노글리세라이드의 함량을 높이기 위하여서는 지방산 대비 4배 내지 6 배 당량의 글리세린이 사용되며, 이 경우 모노글리세라이드가 최대 75% 내지 80% 정도의 수득율로 전환된다 (V.L.P.Sores, New applications for soybean biodiesel glycerol, Soybean-application and technology, p. 160, 2011). 반응이 완료되면 대부분의 과잉의 글리세린을 분리한 후, 사용된 촉매를 제거하거나 또는 비활성화 시킨 후, 모노글리세라이드 함량을 높이는 것이 일반적인 방법이다.

[0010] 미국 등록특허공보 7,531,677B2에서는 반응용매로서 t-부탄올을 사용하며, 실시예 5에서 p-톨루엔설포닉산을 촉매로서 사용하여 라우릭산과 글리세린을 반응시키고 글리세린을 분리 제거한 후, 물로 세척하여 촉매를 제거한 다음, 글리세라이드 층을 헥산으로 세척하여 고함량의 라우릭 모노글리세라이드를 수득하였다. 그러나, 다량의 재생가능 천연원료가 아닌 화석연료 기반의 반응 용매 및 세척 용매가 사용되어, 천연원료로 이루어진 화장품에 대한 사용이 제한되고, 사용된 용매를 회수하거나, 세척된 물에 함유되어 있는 다량의 글리세린을 재사용하는 것에 어려움이 있다.

[0011] 반응 완료 후, 과잉의 글리세린을 정치 및 분리 제거하고 수득되는 모노글리세라이드의 함량을 높이는데 사용되는 또 다른 방법은 분자 증류 방법이다. 분자 증류 방법은, 분자증류기가 고가의 장치임에도 불구하고, 증류 중에 온도에 의하여 제품이 파괴되거나 변성되는 것이 방지되므로 널리 사용되고 있다.

[0012] 중국 특허공개공보 CN107935851는 고순도의 카프릴산 모노글리세라이드를 제조하기 위하여 카프릴산을 카프릴산 메틸에스테르로 전환하고, 전환된 카프릴산 메틸에스테르와 글리세린을 에스테르 교환 반응시켜 고순도의 카프릴산 모노글리세라이드를 수득한 내용을 개시하고 있다. 그러나, 본 방법은 카프릴산 메틸에스테르를 만드는 공정이 추가되고 반응 완료 후 조합된 촉매를 여과하고 글리세린을 증류하는 공정이 존재한다.

[0013] 중국 특허등록공보 CN102241586B에서는 고체 산 촉매를 사용하여 유지와 지방산의 혼합물 또는 지방산으로 글리세라이드를 만들고자 하였다. 본원과 관련된 단일 지방산의 글리세라이드 제조는 실시예 4에 상세하게 기술되어 있다. 그러나, 고체 촉매를 사용하였기 때문에 반응 온도를 230℃까지 상승시켰을 뿐 아니라, 67.01%의 모

노글리세라이드, 22.25%의 디글리세라이드, 및 9.01%의 트리글리세라이드의 혼합물을 수득하였다. 이러한 결과는 디글리세라이드와 트리글리세라이드가 다량 생성되었기 때문에 비록 디글리세라이드와 트리글리세라이드가 회수 재사용된다고 하더라도 반응 효율이 극히 나쁠 것을 예상할 수 있다. 또한, 고체 산 촉매를 사용하였기 때문에 반응 완료 후 원심분리기를 사용하여 글리세라이드 층과 글리세린 층으로 분리하였고, 얻어진 글리세린 층을 재사용하기 위하여 추가로 여과를 하였다. 최종적으로, 상기와 같이 수득된 글리세라이드 층에서 모노글리세라이드 함량을 높이기 위한 공정으로 두 번의 분자 증류를 하여야 하였다.

[0014] 중국 특허등록공보 CN103205315B에서는 반응을 완료하고 중화하여 촉매를 비활성화 한 후, 1 차 증류에서는 탈수를 하고 2 차 증류에서는 글리세린과 미반응 지방산을 제거하고 3 차 증류에서는 모노글리세라이드를 증류하여 제품을 얻었다. 그러나, 3 차 증류의 증류 잔분에는 고형상 촉매 또는 중화된 촉매가 존재하므로, 원심분리하여 글리세라이드 층은 탈색하여 회수하고, 글리세린 또는 부반응 물질 폴리글리세린으로 이루어진 하층은 추출하여 탈염하고 다시 탈색한 후, 글리세린 또는 폴리글리세린을 증류하여 회수하였다. 특히, 회수된 폴리글리세린을 타 제품을 만드는 원료로서 사용하는 방법을 기재하였는데, 방법이 복잡하고 많은 장치를 사용하여 현실성이 없는 것으로 판단된다.

[0015] 중국 특허등록공보 CN101724508A에서는 글리세린과 디글리세라이드 및 트리글리세라이드를 재사용하기 위하여 4 대의 고가 장치인 분자증류기를 사용 하였음에도 불구하고 촉매 및 기타 부반응물에 대하여서는 언급이 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본원은, 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드 제조 공정을 제공하고자 한다.

[0018] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본원의 제 1 측면은, (a) 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산(medium chain fatty acid) 및 글리세린을 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득하는 것; 및 (b) 상기 반응 생성물을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 모노글리세라이드를 수득하는 것을 포함하는, 모노글리세라이드의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본원의 제 2 측면은, 모노글리세라이드 제조 공정 후, 글리세린 및 촉매의 회수 방법으로서, (a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것; 및 (b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 상기 글리세린 층, 및 상기 글리세라이드 층을 세척한 상기 글리세린에 포함되어 있는 글리세린 및 상기 산 촉매를 회수하는 것을 포함하는, 회수 방법을 제공한다.

[0022] 본원의 제 3 측면은, (a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것; (b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 저비점 물질인 글리세린 및 미반응 지방산, 중비점인 모노글리세라이드, 및 고비점 물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드로 분리하는 것; 및 (c) 상기 (a)에서 미반응된 상기 글리세린 및 상기 산 촉매가 포함된 상기 글리세린 층, 상기 (b)에서 상기 글리세라이드 층을 세척하여 상기 산 촉매가 포함된 글리세린, 및 상기 분자 증류에 의해 수득되는 상기 저비점 물질 및 상기 고비점 물질을 회수하여 모노글리세라이드의 제조에 재사용하는 것을 포함하는, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본원의 구현 예들에 따른 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드 제조 공정은, 산 촉매 하에서 낮은 온도에서 반응하므로 불순물의 발생이 없어 추가적인 특별한 처리 없이 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 회수 재사용이 가능하고, 촉매는 글리세린 층으로 회수 재사용이 가능하게 되므로, 부산물의 발생없이 모노글리세라이드를 제조할 수 있다. 또한, 1 대의 분자 증류기로 저비점 물질, 중비점물질 및 고비점 물질로 분리하는 간편하고 투자비를 최소화하

는 방법으로서 전반적으로 경제적이며 친환경적으로 모노글리세라이드를 제조하는 방법이다.

[0025] 본원의 구현예들에 따른 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드 제조 공정은, 글리세린 용해성 산 촉매를 사용하고 저압 또는 진공 상태에서 비교적 낮은 온도에서 직접 에스테르화 반응시키는 방법을 채택한 것이다. 이에 의해, 상대적으로 고온에서 생성되는 여러 부산물의 생성을 방지하여 회수되는 과잉의 글리세린, 및 부산물인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드를 추가적인 특별한 처리 없이 재사용할 수 있다. 특히, 글리세린에 녹는 유기산을 촉매로서 사용하여 촉매를 비활성화 시키는 단계 및 분리해 내는 단계가 별도로 필요하지 않고, 과잉의 글리세린이 회수되는 과정에 촉매도 상기 글리세린에 용해된 상태로 함께 회수되도록 하였다. 이에, 1 대의 분자증류장치만을 사용하여 화장품 용도에 적합한 85 중량% 이상의 함량의 모노글리세라이드를 제조할 수 있다.

[0026] 본원의 구현예들에 따른 모노글리세라이드의 제조 방법, 상기 모노글리세라이드 제조 공정 후 글리세린 및 촉매의 회수 방법, 및 순환적 모노글리세라이드 제조 공정은, 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산과 글리세린을 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 정치한 후, 글리세린 층을 분리하면서 대부분의 촉매가 상기 글리세린 층에 용해된 상태로 회수되게 하고, 글리세라이드층을 글리세린으로 세척하여 글리세라이드 층에 잔존하는 촉매를 제거한다. 분자 증류기를 사용하여 세척된 글리세라이드 층을 저비점 물질인 글리세린과 미반응 지방산, 중비점 물질인 모노글리세라이드 위주의 제품, 및 고비점 물질인 디글리세라이드와 트리글리세라이드로 분리한다. 상기 에스테르화 반응 후, 정치하여 수득된 글리세린과 세척하고 회수된 글리세린과 고비점물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드를 특별한 전처리 없이 다음 배치에 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본원의 구현예들에 따른 모노글리세라이드의 제조 방법에 관한 개략적이고 예시적인 순서도이다.

도 2는, 본원의 구현예들에 따른 모노글리세라이드의 제조 방법에 사용될 수 있는 분자 증류기의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0034] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0038] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 본원의 제 1 측면은, (a) 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산(medium chain fatty acid) 및 글리세린을 산 촉매

하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득하는 것; 및 (b) 상기 반응 생성물을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 모노글리세라이드를 수득하는 것을 포함하는, 모노글리세라이드의 제조 방법을 제공한다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산(caprylic acid), 펠라르곤산(pelargonic acid), 카프르산 (capric acid), 운데실산(undecylic acid), 및 라우르산(lauric acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산, 카프르산, 및 라우르산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중쇄 지방산 1 당량에 대하여 상기 글리세린은 약 3 당량 내지 약 5 당량으로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중쇄 지방산 1 당량에 대하여 상기 글리세린을 약 3 당량 미만으로 사용하는 경우, 반응 완료시 상기 모노글리세라이드의 제조 방법에 따라 수득되는 생성물에 대하여 모노글리세라이드의 함량이 약 60 중량% 대로 감소할 수 있고, 상기 글리세린을 약 5 배 초과로 사용하는 경우, 모노글리세라이드의 함량은 증가하나, 과량의 글리세린을 사용하므로 반응기의 효율이 낮아지고, 과도한 양의 글리세린을 회수 재사용해야 하는 불편이 발생할 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산 촉매는 글리세린 용해성인 것일 수 있다. 여기서, 글리세린 용해성인 산 촉매를 사용함으로써 상기 에스테르화 반응 후에 상기 산 촉매를 용이하게 분리하여 재사용할 수 있다. 상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 산 촉매는 상기 에스테르화 반응의 반응물인 상기 중쇄 지방산 및 상기 글리세린 100 중량부에 대하여 약 2 중량부 이하 또는 약 1 중량부 이하로서 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 대기압보다 낮은 압력 하에서 수행될 수 있으며, 구체적으로, 약 300 mmHg 내지 약 600 mmHg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 300 mmHg 내지 약 600 mmHg, 약 300 mmHg 내지 약 500 mmHg, 약 300 mmHg 내지 약 400 mmHg, 약 400 mmHg 내지 약 600 mmHg, 약 400 mmHg 내지 약 500 mmHg, 또는 약 500 mmHg 내지 약 600 mmHg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 결과로서 생성되는 물을 제거하면, 평형 이동에 의해 반응이 진행되며, 이 때 진공을 서서히 적용시켜주면 물이 유출되기 쉬우나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 90℃, 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 90℃ 내지 약 120℃, 약 90℃ 내지 약 110℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 110℃, 약 110℃ 내지 약 130℃, 약 110℃ 내지 약 120℃, 또는 약 120℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, 상기 중쇄 지방산, 상기 글리세린, 및 상기 산 촉매를 투입한 반응기를 교반하면서 온도를 상승시키는데, 이 때 진공을 작용시켜 비교적 저온에서 반응이 일어날 수 있도록 하고, 반응 부산물인 물이 쉽게 유출될 수 있도록 한다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응을 약 80℃ 미만의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도가 느려 공업화에 적합하지 않을 수 있으며, 상기 에스테르화 반응을 약 130℃ 초과의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도는 빨라지나 미지의 부반응물이 생성되어 반응물의 색이 짙게 변할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 모노글리세라이드의 제조 방법은 상기 에스테르화 반응 동안 증류되어 배출되는 물의 양 또는 반응기 내부의 미반응된 상기 지방산의 양에 따라 상기 에스테르화 반응의 완료 여부를 확인하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 미반응된 지방산의 양은 가스크로마토그래피로 확인할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 미반응된 지방산은 최초 사용된 상기 중쇄 지방산 100 중량부에 대하여 약 0.5 중량부 내지 약 3 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 2.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 1.5 중량부, 약 0.5 중량부 내지 약 1 중량부, 약 1 중량부 내지 약 3 중량부, 약 1 중량부 내지 약 2.5 중량부, 약 1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 1 중량부 내지 약 1.5 중량부, 약 1.5 중량부 내지 약 3 중량부, 약 1.5 중량부 내지 약 2.5 중량부, 약 1.5 중량부 내지 약 2 중량부, 약 2 중량부 내지 약 3 중량부, 약 2 중량부 내지 약 2.5 중량부, 또는 약 2.5 중량부 내지 약 3 중량부 잔존할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 모노글리세라이드의 제조 방법은 상기 반응 생성물을 수득한 후, 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한,

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 글리세라이드 층에 상기 에스테르화 반응 후 잔존하는 상기 촉매를 상기 (b)의 글리세린으로 세척하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 분리된 글리세라이드 층에 글리세린을 넣고 약 50℃ 내지 약 70℃에서 교반한 후, 다시 정치하고 분리하면 글리세라이드 층에 남아있던 미량의 촉매가 글리세린 층으로 옮겨오게 되어, 글리세라이드 층을 증류하여도 조성의 변화가 없을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서 분리된 글리세린 층은 다음 배치에 그대로 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응이 종료되면, 과잉의 글리세린을 분리하기 위하여 반응기의 온도를 낮출 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이 때, 사용된 상기 중쇄 지방산의 종류에 따라 분리되는 온도가 달라지는데, 일반적으로 약 50℃ 내지 약 70℃ 사이에서 분리가 이루어진다. 상기 분리가 잘 이루어지도록, 또는 다음 공정에 바로 적용이 될 수 있도록 동일한 온도를 유지한다. 사용된 상기 중쇄 지방산의 종류에 따라 조금씩 다르지만, 50℃ 보다 낮은 온도에서는 생성물이 굳을 수도 있다. 또한, 분리된 글리세린에는 대부분의 촉매가 용해되어 있어 다음 반응시에도 그대로 사용될 수 있다. 상기 글리세린을 분리하면 글리세라이드층이 남게 되는데, 상기 글리세라이드 층에는 글리세린, 미량의 촉매, 소량의 미반응 지방산, 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드가 포함되어 있다. 상기 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석하면, 약 70 중량% 내지 약 80 중량%의 모노글리세라이드, 약 15 중량% 내지 약 20 중량%의 디글리세라이드, 및 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 트리글리세라이드로 전환이 되며, 상기 미반응 지방산은 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량% 가 남아있다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 분자 증류에 의해 상기 (b)의 글리세린으로 세척된 상기 반응 생성물이 저비점 물질인 글리세린 및 미반응 지방산, 중비점인 모노글리세라이드, 및 고비점 물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드로 분리되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 도 2에 나타낸 바와 같은 일반적인 분자 증류 장치를 이용하여, 본원의 모노글리세라이드의 제조 방법을 수행할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이 때, 상기 지방산의 종류에 따라 증류 조건, 즉 가열온도, 진공도, 및 응축기의 온도를 다르게 하여야 하는데, 예를 들어, 카프릴산 모노글리세라이드의 경우에는 가열 온도를 약 100℃ 내지 약 140℃, 진공도는 약 0.5 ㎜Hg, 응축기는 약 70℃ 내지 약 75℃로 유지하면서 글리세린으로 세척되어 촉매가 제거된 글리세라이드 층을 조금씩 가한다. 여기서, 가장 끓는점이 낮은 미반응 지방산과 글리세린은 응축기에서 응축이 되지 않고 리시버 (receiver, 2)에 모인다. 약 85 중량% 내지 약 90 중량% 의 모노글리세라이드를 함유한 목적물은 응축된 후, 리시버 (4) 에서 받아낸다. 또한, 리시버 (3)은 아직 증발되지 않은 고비점 증류 잔사를 받는데 디글리세라이드와 트리글리세라이드로 이루어져 있다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 모노글리세라이드의 제조 방법에 따라 수득되는 생성물에 대하여 상기 모노글리세라이드의 함량이 약 85 중량% 내지 약 95 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 모노글리세라이드의 함량은 약 85 중량% 이상, 약 88 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 93 중량% 이상, 약 85 중량% 내지 약 95 중량%, 약 85 중량% 내지 약 93 중량%, 약 85 중량% 내지 약 90 중량%, 약 85 중량% 내지 약 88 중량%, 약 88 중량% 내지 약 95 중량%, 약 88 중량% 내지 약 93 중량%, 약 88 중량% 내지 약 90 중량%, 약 90 중량% 내지 약 95 중량%, 약 90 중량% 내지 약 93 중량%, 또는 약 93 중량% 내지 약 95 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예들에 따르면, 상기 모노글리세라이드의 제조 방법은 상기 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산을 이용하여 모노글리세라이드를 제조하는데 있어서, 상기 지방산과 글리세린을 산 촉매, 예를 들어, 황산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉산, 프로판설포닉산, 및 p-톨루엔설포닉산에서 선택되는 하나 이상의 산 촉매 하에서 바로 에스테르화 반응을 수행한 후, 반응물을 정제하는 것을 포함할 수 있다. 특히, 화장품용으로 많이 사용되는 모노글리세라이드는 함량이 약 85 중량% 내지 약 95 중량%, 약 85 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 90 중량% 내지 약 95 중량%인 비교적 고함량의 모노글리세라이드를 경제적이고 친환경적으로 제조하는 방법을 제공한다.

[0054] 본원의 제 2 측면은, 모노글리세라이드 제조 공정 후, 글리세린 및 촉매의 회수 방법으로서, (a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것; 및 (b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 상기 글리세린 층, 및 상기 글리세라이드 층을 세척한 상기 글리세린에 포함되어 있는 글리세린 및 상기 산 촉매를 회수하는 것을 포함하는, 회수 방법을 제공한다.

[0055] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지방산 1 당량에 대하여 상기 에스테르화 반응의 반응물인 상기 (a)의 글리세린은 약 3 당량 내지 약 5 당량으로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 지방산 1 당량에 대하여 상기 글리세린을 약 3 당량 미만으로 사용하는 경우, 반응 완료 시, 상기 모노글리세라이드 제조 공정에서 수득되는 상기 글리세라이드 중 상기 모노글리세라이드의 함량이 60 중량% 대로 감소할 수 있고, 상기 글리세린을 약 5 배 초과로 사용하는 경우, 상기 모노글리세라이드의 함량은 증가하나, 과잉의 글리세린을 사용하므로 반응기의 효율이 낮아지고, 과도한 양의 글리세린을 회수 재사용해야 하는 불편이 발생할 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지방산은 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산(caprylic acid), 펠라르곤산(pelargonic acid), 카프르산 (capric acid), 운데실산(undecylic acid), 및 라우르산(lauric acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산, 카프르산, 및 라우르산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 300 ㎜Hg 내지 600 ㎜Hg의 저압 조건 및 80℃ 내지 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 대기압보다 낮은 압력 하에서 수행될 수 있으며, 구체적으로, 약 300 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 300 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg, 약 300 ㎜Hg 내지 약 500 ㎜Hg, 약 300 ㎜Hg 내지 약 400 ㎜Hg, 약 400 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg, 약 400 ㎜Hg 내지 약 500 ㎜Hg, 또는 약 500 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 결과로 생성되는 물을 제거하면, 평형 이동에 의해 반응이 진행되며, 이 때 진공을 서서히 적용시켜주면 물이 유출되기 쉬우나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 90℃, 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 90℃ 내지 약 120℃, 약 90℃ 내지 약 110℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 110℃, 약 110℃ 내지 약 130℃, 약 110℃ 내지 약 120℃, 또는 약 120℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, 상기 중쇄 지방산, 상기 글리세린, 및 상기 산 촉매를 투입한 반응기를 교반하면서 온도를 상승시키는데, 이 때 진공을 작용시켜 비교적 저온에서 반응이 일어날 수 있도록 하고, 반응 부산물인 물이 쉽게 유출될 수 있도록 한다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응을 약 80℃ 미만의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도가 느려 공업화에 적합하지 않을 수 있으며, 상기 에스테르화 반응을 약 130℃ 초과의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도는 빨라지나 미지의 부반응물이 생성되어 반응물의 색이 짙게 변할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 제 3 측면은, (a) 지방산 및 글리세린을 글리세린 용해성 산 촉매 하에서 에스테르화 반응시켜 반응 생성물을 수득한 후, 상기 반응 생성물을 정치하여 글리세린 층 및 글리세라이드 층으로 분리하는 것; (b) 상기 글리세라이드 층을 글리세린으로 세척한 후, 분자 증류하여 저비점 물질인 글리세린 및 미반응 지방산, 중비점인 모노글리세라이드, 및 고비점 물질인 디글리세라이드 및 트리글리세라이드로 분리하는 것; 및 (c) 상기 (a)에서 미반응된 상기 글리세린 및 상기 산 촉매가 포함된 상기 글리세린 층, 상기 (b)에서 상기 글리세라이드 층을 세척하여 상기 산 촉매가 포함된 글리세린, 및 상기 분자 증류에 의해 수득되는 상기 저비점 물질 및 상기 고비점 물질을 회수하여 모노글리세라이드의 제조에 재사용하는 것을 포함하는, 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정을 제공한다.

[0063] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지방산은 탄소수 8 내지 12의 중쇄 지방산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에

제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산(caprylic acid), 펠라르곤산(pelargonic acid), 카프르산 (capric acid), 운데실산(undecylic acid), 및 라우르산(lauric acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중쇄 지방산은 카프릴산, 카프르산, 및 라우르산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 산 촉매는 황산, p-톨루엔설포닉 산, 메탄설포닉산, 에탄설포닉 산, 및 프로판설포닉 산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 300 ㎜Hg 내지 600 ㎜Hg의 저압 조건 및 80℃ 내지 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 대기압보다 낮은 압력 하에서 수행될 수 있으며, 구체적으로, 약 300 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 300 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg, 약 300 ㎜Hg 내지 약 500 ㎜Hg, 약 300 ㎜Hg 내지 약 400 ㎜Hg, 약 400 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg, 약 400 ㎜Hg 내지 약 500 ㎜Hg, 또는 약 500 ㎜Hg 내지 약 600 ㎜Hg의 저압 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응의 결과로 생성되는 물을 제거하면, 평형 이동에 의해 반응이 진행되며, 이 때 진공을 서서히 적용시켜주면 물이 유출되기 쉬우나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응은 약 80℃ 내지 약 130℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 90℃, 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 90℃ 내지 약 120℃, 약 90℃ 내지 약 110℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 110℃, 약 110℃ 내지 약 130℃, 약 110℃ 내지 약 120℃, 또는 약 120℃ 내지 약 130℃의 저온 조건 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기에서, 상기 중쇄 지방산, 상기 글리세린, 및 상기 산 촉매를 투입한 반응기를 교반하면서 온도를 상승시키는데, 이 때 진공을 작용시켜 비교적 저온에서 반응이 일어날 수 있도록 하고, 반응 부산물인 물이 쉽게 유출될 수 있도록 한다. 예를 들어, 상기 에스테르화 반응을 약 80℃ 미만의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도가 느려 공업화에 적합하지 않을 수 있으며, 상기 에스테르화 반응을 약 130℃ 초과의 조건 하에서 수행되는 경우, 반응 속도는 빨라지나 미지의 부반응물이 생성되어 반응물의 색이 짙게 변할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 따라 수득되는 생성물에 대하여 상기 모노글리세라이드의 함량이 약 85% 내지 약 95 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 모노글리세라이드의 함량은 약 85 중량% 이상, 약 88 중량% 이상, 약 90 중량% 이상, 약 93 중량% 이상, 약 85 중량% 내지 약 95 중량%, 약 85 중량% 내지 약 93 중량%, 약 85 중량% 내지 약 90 중량%, 약 85 중량% 내지 약 88 중량%, 약 88 중량% 내지 약 95 중량%, 약 88 중량% 내지 약 93 중량%, 약 88 중량% 내지 약 90 중량%, 약 90 중량% 내지 약 95 중량%, 약 90 중량% 내지 약 93 중량%, 또는 약 93 중량% 내지 약 95 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정은 약 1 회 내지 약 5 회 반복되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정은 약 1 회 내지 약 5 회, 약 1 회 내지 약 4 회, 약 1 회 내지 약 3회, 약 1 회 내지 약 2회, 약 2 회 내지 약 5 회, 약 2 회 내지 약 4 회, 약 2 회 내지 약 3 회, 약 3 회 내지 약 5 회, 약 3 회 내지 약 4 회, 또는 약 4회 내지 약 5회 반복되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정의 반복 시, 반응에 필요한 양의 상기 지방산을 추가하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 반응에 추가되는 상기 지방산의 양은, 상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 따라 회수되는 글리세린의 몰 수가 '재사용되는 지방산, 디글리세라이드, 및 트리글리세라이드, 및 추가되는 상기 지방산'의 각 몰 수의 합의 약 3 배 내지 약 5 배가 되도록 결정된다. 즉, 몰 비 또는 당량비에 따라, (재사용되는 지방산, 디글리세라이드, 및 트리글리세라이드, 및 추가되는 상기 지방산의 각 몰 수의 합) : (상기 순환적 모노글리세라이드의 제조 공정에 따라 회수되는 글리세린) = 1 : 약 3 내지 5가 되도록 추가되는 상기 지방산의 몰 수를 결정하여, 회수되는 상기 글리세린의 양에 맞추어 부족한 지방산의 양을 보충하는 것이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 회수된 글리세린 등의 재사용 방법은 하기와 같다: 도 1에서 나타낸 바와 같이, 정

치 분리하여 회수된 글리세린 층 및 이에 용해되어 있는 촉매, 상기 글리세라이드 층을 세척한 후 분리된 글리세린, 분자 증류에서 회수된 글리세린, 미반응 지방산, 및 분자 증류에서 회수한 디글리세라이드 및 트리글리세라이드를 반응기에 넣고 적절한 양의 지방산을 추가하여 상기 에스테르화 반응을 수행하면, 회수한 원료를 사용하지 않은 것과 같은 결과를 얻을 수 있다.

[0074] **[실시예]**

[0075] **1. 모노글리세라이드의 제조 및 분리**

[0076] **<실시예 1>**

[0077] 500 mL 4 구 플라스크에 온도계와 증류장치를 부착하고 라우르산 125 gr(0.62 mol), 글리세린 285 gr(3.1 mol) 및 p-톨루엔설포닉산 0.2 gr을 넣고 120℃까지 승온한다. 온도가 120℃에 도달한 후, 내부 압력을 450 mmHg로 낮추면 물이 유출되기 시작한다. 4.5 시간에 걸쳐 총 11 gr의 물이 유출되면 내부압력을 150 mmHg로 낮추어 내부를 충분히 건조시킨다. 내부 온도를 72℃까지 낮추면 층이 분리된다. 상층은 반응목적물이 있는 글리세라이드 층이고, 하층은 촉매를 함유한 글리세린 층이다. 상층의 무게는 250 gr 이며 촉매를 함유한 글리세린 층의 무게는 148 gr 이었다. 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 75 중량%, 디글리세라이드 19 중량%, 및 트리글리세라이드 3.5 중량% 이었다.

[0078] 앞에서 분리한 상기 글리세라이드 층에 100 gr의 글리세린을 넣고 70℃에서 강하게 교반한 후 정치하면 125 gr의 글리세린 층과 223 gr의 글리세라이드 층을 얻는다. 글리세라이드 층의 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 조성은 변함이 없었다.

[0079] **<실시예 2>**

[0080] 500 mL 4 구 플라스크에 온도계와 증류장치를 부착하고 카프릴산 125 gr(0.87 mol), 글리세린 319 gr(3.47 mol) 및 p-톨루엔설포닉산 0.2 gr을 넣고 100℃까지 승온한다. 온도가 100℃에 도달하여 내부 압력을 400mmHg로 낮추면 물이 유출되기 시작한다. 5 시간에 걸쳐 총 15.5 gr의 물이 유출되면 내부압력을 180mmHg로 낮추어 내부를 충분히 건조시킨다. 내부 온도를 60℃까지 낮추면 층이 분리된다. 상층은 반응목적물이 있는 글리세라이드 층이고, 하층은 촉매를 함유한 글리세린 층이다. 상층의 무게는 317 gr 이며 촉매를 함유한 글리세린 층의 무게는 125 gr 이었다. 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 79 중량%, 디글리세라이드 18.5 중량%, 및 트리글리세라이드 0.5 중량% 이었다.

[0081] 앞에서 분리한 상기 글리세라이드 층에 75 gr의 글리세린을 넣고 70℃에서 강하게 교반한 후 정치하면 90 gr의 글리세린 층과 295 gr의 글리세라이드 층을 얻는다. 글리세라이드 층의 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 조성은 변함이 없었다.

[0082] **<실시예 3>**

[0083] 실시예 2와 동일하게 하되, 촉매로서 p-톨루엔설포닉산 0.2 gr 대신에 에탄설포닉산 0.15 gr을 사용하였다. 반응 완료 후, 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 76 중량%, 디글리세라이드 20.3 중량%, 및 트리글리세라이드 0.5 중량% 이었다.

[0084] **<실시예 4>**

[0085] 실시예 2와 동일하게 하되, 촉매로서 p-톨루엔설포닉산 0.2 gr 대신에 진한 황산 0.1 gr을 사용하였다. 반응 완료 후, 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 68 중량%, 디글리세라이드 24.1 중량%, 및 트리글리세라이드 6.7 중량% 이었다

[0086] **<실시예 5>**

[0087] 20 L 벤치형 반응기에 온도계와 증류장치를 부착하고 카프릴산 5 kg, 글리세린 13 kg 및 p-톨루엔설포닉산 7 gr을 넣고 100℃까지 승온한다. 온도가 100℃에 도달하면 내부 압력을 400 mmHg 로 낮추고, 총 6 시간에 걸쳐 반응을 하면서 물을 제거한다. 내부압력을 180 mmHg 로 낮추어 내부를 충분히 건조시킨 후, 내부 온도를 60℃까지 낮추면 층이 분리된다. 상층, 즉, 글리세라이드층은 12.5 kg이고, 하층은 5.3 kg 이었다. 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 77.5 중량%, 디글리세라이드 18.0 중량%, 및 트리글리세라이드 0.7 중량% 이었다

[0088] 앞에서 분리한 상기 글리세라이드 층에 3 kg의 글리세린을 넣고 70℃에서 강하게 교반한 후, 정치하면 3.9 kg의

글리세린 층과 11.5 kgr의 글리세라이드 층을 얻는다. 글리세라이드 층의 모노글리세라이드, 디글리세라이드 및 트리글리세라이드의 조성은 변함이 없었다.

[0089] **2. 분자 증류**

[0090] **<실시예 6>**

[0091] 가열면적이 0.4 ㎡ 인 스테인레스 재질의 박막 증류기의 가열부를 120℃로 가열하면서, 응축부에 70℃의 온수를 통과 시킨다. 내부는 0.5㎜Hg로 진공을 작용시킨다. 상기 실시예 5에서 수득한 글리세라이드를 0.7kg/hr 로 주입한다. 실험 결과는 하기 표 1에 있다.

[0092] **<실시예 7 내지 9>**

[0093] 실시예 6과 동일한 조건에서 진행 하되 응축부 및 가열부의 온도를 하기 [표 1]과 같이, 변화 시켰다. 실험 결과는 하기 [표 1]에 있다:

[0094] **[표 1]**

	응축부 온도(℃)	가열부 온도(℃)	저비점 수기 내용물 중량% [도 2의 리시버(2)]	제품 수기 내용물 중량% [도 2의 리시버(4)]	고비점 수기 내용물 중량% [도 2의 리시버(3)]
6	70	120	Glycerin 90.1 Acid 3.8 Mono 5.5 Di 0.02 Tri -	Glycerin 4.8 Acid - Mono 87.1 Di 7.5 Tri 0.03	Glycerin - Acid - Mono 6.2 Di 88.3 Tri 3.5
7	50	120	Glycerin 94.6 Acid 1.2 Mono 0.8 Di - Tri -	Glycerin 11.0 Acid 0.4 Mono 82.4 Di 6.0 Tri 0.01	Glycerin - Acid - Mono 3.6 Di 87.1 Tri 9.0
8	90	140	Glycerin 92.8 Acid 1.5 Mono 4.3 Di 0.7 Tri -	Glycerin 2.1 Acid - Mono 82.0 Di 13.8 Tri 0.6	Glycerin - Acid - Mono 2.8 Di 70.7 Tri 26.3
9	70	140	Glycerin 88.7 Acid 2.1 Mono 8.3 Di 0.7 Tri -	Glycerin 4.1 Acid - Mono 84.1 Di 10.7 Tri 0.72	Glycerin - Acid - Mono 1.8 Di 64.3 Tri 21.2

[0095]

[0096] 상기 [표 1]에서, Acid는 카프릴산, Mono는 모노글리세라이드, Di는 다이글리세라이드, 및 Tri는 트리글리세라이드를 각각 의미한다.

[0097] **3. 글리세린 등의 재사용 실험**

[0098] **<실시예 10>**

[0099] 3 L 반응기에 상기 실시예 5에서 정치하여 얻은 글리세린 층 5.2 Kg 중 620 gr, 세척하여 얻은 글리세린 층 3.9 kg 중 450 gr, 및 상기 실시예 6에서 얻은 저비점 분리물 3.9 kg 중 360 gr 및 고비점 분리물 950 gr 중 110 gr을 넣고 카프릴산 465 gr을 첨가한 후, 촉매는 별도로 투입하지 않은 상태로, 상기 실시예 5와 같은 온도와 압력을 유지하면서 6.5 시간 동안 반응을 하였다.

[0100] 반응 후, 상층, 즉, 글리세라이드층은 1.35 kg이고, 하층은 570 gr이었다. 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 76.2 중량%, 디글리세라이드 19.3 중량%, 및 트리글리세라이드 0.5 중량% 이었다.

[0101] **<비교예 1>**

[0102] 상기 실시예 10과 동일하게 하되, 촉매를 0.2 gr을 투입하여 반응하였다. 총 반응 시간은 5 시간이 걸렸으며 상층의 글리세라이드 층을 가스크로마토그라피로 분석한 결과, 글리세린을 제외하면 모노글리세라이드 77.1 중량%, 디글리세라이드 18.5 중량%, 및 트리글리세라이드 0.5 중량% 이었다.

[0104] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0105] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0108] 1: 반응물 용기

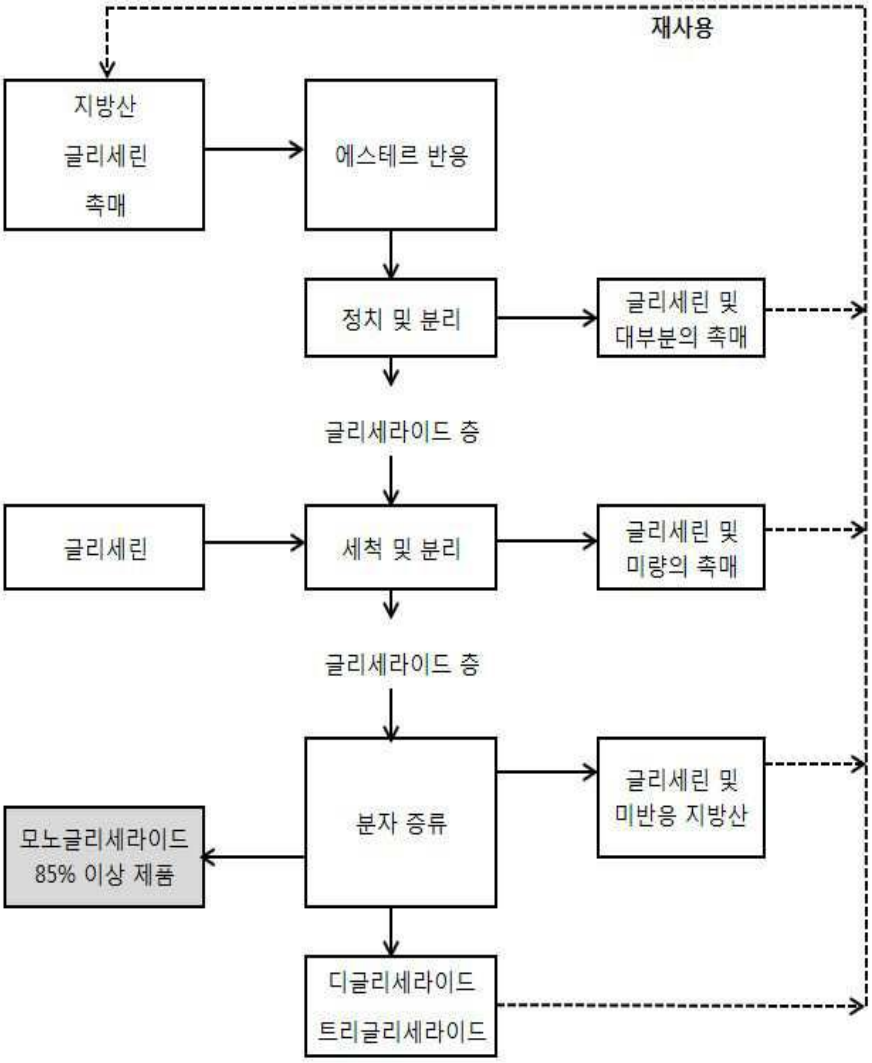
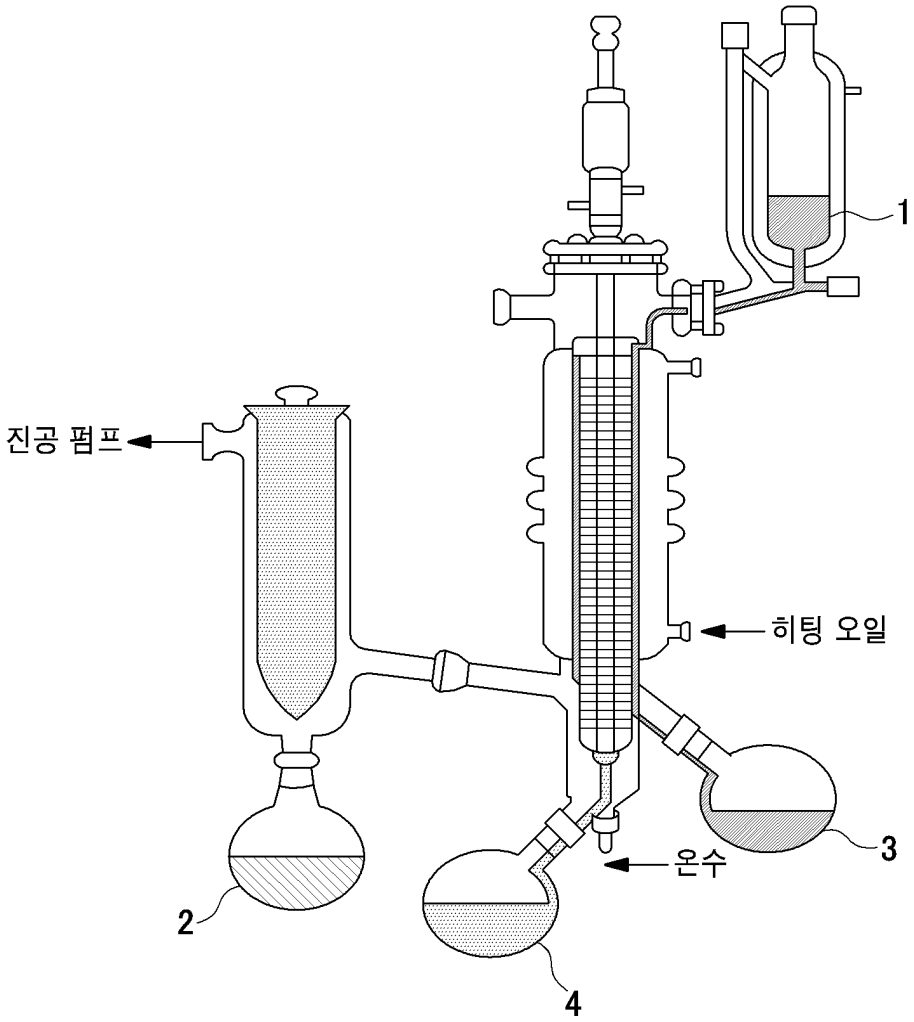
2: 리시버

3: 리시버

4: 리시버

도면

도면1


재사용
지방산
글리세린
촉매
에스테르 반응
정치 및 분리
글리세린 및
대부분의 촉매
글리세라이드 층
글리세린
세척 및 분리
글리세린 및
미량의 촉매
글리세라이드 층
분자 증류
글리세린 및
미반응 지방산
모노글리세라이드
85% 이상 제품
디글리세라이드
트리글리세라이드

도면2