



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년03월17일  
 (11) 등록번호 10-1374629  
 (24) 등록일자 2014년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C11C 1/02* (2006.01) *C11C 1/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0029294  
 (22) 출원일자 2012년03월22일  
 심사청구일자 2012년03월22일  
 (65) 공개번호 10-2013-0107472  
 (43) 공개일자 2013년10월02일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020020042432 A  
 JP10007618 A  
 JP2004263011 A  
 KR1020060025752 A

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**김영운**  
 대전광역시 유성구 계룡로 92 씨제이나인파크  
 102-2603  
**정근우**  
 충청남도 공주시 반포면 가마봉길 41-36  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 박종철

**(54) 발명의 명칭 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 저가의 동식물유 폐자원을 가수분해하여 얻어지는 지방산에 포함되어 있는 불포화 지방산을 고순도로 분별하기 위해 유화 성능이 향상된 계면활성제를 이용하여 불포화 지방산을 요소부가 결정법과 계면활성제법으로 구성되는 일원화 공정으로 분리하는 고순도 불포화 지방산의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고순도 불포화 지방산의 제조방법을 사용하는 경우, 종래기술의 불포화 지방산 분리기술에 비해 에너지 비용을 절감하고 폐수의 발생량을 줄이는 등 환경부하를 저감하고 분리의 선택성을 크게 증가시켜 고순도 불포화 지방산을 고수율로 분리하여 이를 사이클릭 다이머산을 제조하는데 필요한 원료물질로 제공할 수 있다.

(72) 발명자

**윤병태**

대전광역시 대덕구 대청로500번길 8

**김남균**

서울특별시 영등포구 디지털로64가길 2-1

**임대재**

경기도 고양시 덕양구 화신로 170 햇빛마을21단지  
아파트 2104-1304

**김영직**

경상남도 창원시 마산합포구 문화동10길 14 화이트  
빌 403호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 11-D27-0D

부처명 환경부

연구사업명 폐금속·유용자원재활용기술개발사업(글로벌탑)

연구과제명 동식물유 폐자원의 모노머화를 통한 자원순환기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.08.01 ~ 2012.04.30

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

동식물유 폐자원을 가수분해하여 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산을 얻는 단계 (S1);  
 상기 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산 및 요소의 혼합물에 대해 요소부가 결정법을 수행하는 단계 (S2); 및  
 요소부가 결정법을 수행한 후 회수된 액상분 (S2 액상분)에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계 (S3); 및  
 상기 계면활성제가 첨가된 액상분 (S2 액상분)을 냉각시켜 불포화 지방산을 분리하는 단계 (S4); 및  
 를 포함하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 동식물유 폐자원은 식용유 제조공정에서 발생하는 다크오일, 미강 공정에서 발생하는 다크오일, 튀김가공 과정에서 발생하는 폐식용유, 바이오디젤 공정에서 발생하는 바이오디젤 피치유, 팜유 부산물, 돼지고기 및 소고기 구이에서 발생하는 돈지 및 우지 폐자원으로부터 유래되는 것의 단독 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 S1 단계는 고압반응기에서 산촉매의 존재 하에 동식물유 폐자원, 물 및 안정제를 투입하여 반응온도 170~210 °C에서 5 내지 7 시간 동안 가수분해 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 상기 산촉매로서 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 4-톨루엔 술폰산 일수화물 0 초과 내지 0.1 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 산촉매로서 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 4-톨루엔 술폰산 일수화물 0 초과 0.05 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 6**

제 3 항에 있어서, 상기 가수분해 반응에서 고압반응기에 물은 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 30~200 중량부가 첨가되는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 가수분해 반응에서 고압반응기에 물은 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 50~100 중량부가 첨가되는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 8**

제 3 항에 있어서, 상기 안정제로서 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 차아인산 50% 수용액 0.05~1 중량부

를 사용하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서, 상기 안정제로서 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 차아인산 50% 수용액 0.05~0.1 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 10**

제 3 항에 있어서, 상기 가수분해 반응이 전산가가 161.8 ~ 182 mgKOH/g 의 범위에 도달되는 경우 반응 종결시키는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, 상기 S2 단계 (요소부가 결정법)에서는, 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산, 요소 및 메탄올을 1 : 1.5~2.0 : 3~4 중량비로 혼합하고 60~70 °C로 승온시켜 완전히 용해시킨 후 냉각시키고, 여과한 후 액상분 (S2 액상분)을 회수하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 상기 S3 단계에서는, 물 또는 포화 지방산에서 회수된 재활용수 (S4 재활용수)를 70~80 °C로 유지시키면서 60~100 중량부의 양으로 반응조에 투입하고, 계면활성제로서 사이클릭 다이머 황산나트륨 1~3 중량부, 회수된 액상분(S2 액상분) 100 중량부 및 전해질 1~5 중량부를 순차적으로 상기 반응조에 투입하여 교반하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 회수된 액상분 (S2 액상분)은 0.8~1 g/min 속도 반응조에 투입되는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서, 상기 전해질로서 황산마그네슘, 황산나트륨, 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘, 질산칼륨 및 수산화나트륨 군으로부터 선택된 1종 또는 이들의 혼합물을 회수된 액상분(액상분) 100 중량부 기준으로 2~3 중량부를 반응기에 투입하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 15**

제 12 항에 있어서, 상기 S4 단계에서는 교반을 중지하고 공정수를 이용하여 냉각을 실시하여 요소부가 결정체를 형성한 후 원심분리기를 통하여 분리하는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 상기 S4 단계에서의 냉각 과정은 40~50 °C로의 1차 냉각, 30~20 °C로의 2차 냉각 및 10 °C

이하로의 3차 냉각으로 구성되어 수행되는 것을 특징으로 하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 동식물유 폐자원의 가수분해공정을 통하여 생성되는 지방산에 포함되어 있는 불포화 지방산을 요소부가 결정법과 계면활성제법을 일원화된 공정으로 고순도 불포화 지방산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 불포화 지방산을 사이클릭 원료로 이용하기 위해서는 유지 지방산으로부터 이들을 고순도로 분리정제하는 것이 필요하다. 이러한 목적으로 여러 가지 방법이 개발되었다. 종래에 알려진 불포화 지방산 등을 분리 정제하는 방법으로 압착법, 용제분별법, 계면활성제 분별법, 분별증류법 및 요소부가 분별법 등의 방법이 알려져 있다.

[0003] 이러한 방법 중에서 가장 널리 알려져 있는 요소부가 분별법은 한국등록특허 제0262422호, 한국공개특허 제2001-0008387호, 일본특허 제3461378호에 개시된 바 있으며, 문헌 [JAOCS, 59, 117(1982), Haagsma]에 요소와 메탄올을 첨가하여 고순도 불포화 지방산을 분리정제하는 방법이 보고되어 있으나, 이러한 방법은 요소의 분자군 크기를 제어하지 못한 관계로 냉각시 요소와 요소부가체가 동시에 결정으로 석출되고, 따라서 요소의 활용도가 크게 저하되어 불필요한 지방산을 제거할 수 없다는 단점이 있었다.

[0004] 이들 방법의 단점을 보완하기 위하여 냉각시 그 냉각속도를 매우 느리게 할 필요성이 제기되었다. 그러나, 이와 같이 냉각속도를 느리게 하는 방법은 공정시간이 매우 느리기 때문에 대량생산공정에서는 이용하기가 어려울 뿐 아니라, 불포화 지방산이 고온에서 체류하는 시간이 길어져서 산패가 빠르게 진행되어 그 산화안정성이 저하되기 때문에 대량생산공정으로 응용하기가 어렵다는 단점이 있었다. 이러한 단점을 해결하기 위해 한국공개특허 제2002-0042432호에서는 식물유 또는 어유에 존재하는 불포화 지방산을 요소부가 결정화, 냉각결정화 및 고액 크로마토그래피법을 이용하여 분리정제하는 방법을 개시하고 있다. 식물유나 어유 등의 유지 지방산을 원료물질로 하여 2단계로 요소부가 결정화 방법을 수행하고, 이어서 냉각결정화 방법 또는 고액 크로마토그래피법을 이용하는 방법에 관한 것으로 고순도 불포화 지방산을 제조하는데 장점은 있으나, 낮은 수율, 과량의 용매 사용, 복잡한 분리 공정을 거쳐야 하는 단점을 가지고 있다.

[0005] 공업적으로 널리 사용되고 있는 계면활성제 분별법은 유화분별법이라고 하며, 국제특허공개 W099/007812호에서는 원료 지방산 혼합물에 유화제를 첨가하고 이를 냉각한 다음 건조 분별하여 결정부리를 제거함으로써 불포화 지방산을 분리하는 방법을 개시하고 있으나, 상기 방법은 수율이 낮아 중순도의 불포화 지방산을 얻는데 유리한 방법이다.

[0006] 어유 등의 천연 유지에 함유된 불포화 지방산을 불포화 지방산 에스테르로 변환 후 여러 가지 분리정제 방법을 선택적으로 혼합하여 사용하며, 예를 들어, 요소 부가-증류법(일본특개소 57-187397호), 증류-요소 부가법(일본특개소 58-8037호), 증류-흡착 수지법(일본특개평 2-258742호) 등이 제안되어 있다. 요소 부가-증류법은 포화 지방산을 제거할 수 있지만, C18:4, C20:4, C20:6 등의 불포화 지방산이 잔류하는 단점이 있으며 증류-요소 부가법은 장시간 고진공 및 고온으로 인해 중합체 생성과 이중 결합의 이성화가 생기는 단점과 증류-흡착 수지법은 증류 공정과 흡착 공정으로 인한 낮은 수율의 단점이 있다.

[0007] 이러한 단점을 개선하기 위해 일본특허 제3892497호에서는 불포화 지방산 알콜 에스테르를 효소법을 주체로서 증류법, 요소 부가법 및 흡착 수지법을 조합하여 고순도의 불포화 지방산 알콜 에스테르를 제조하는 방법을 개시한다. 불포화 지방산 알콜 에스테르가 함유된 원료를 메탄올과 요소에 용해시킨 후 냉각처리하여 농축액을 과량의 헥산 용매에 용해시키고 여과, 세척공정, 용매 제거 공정을 거친 후 리파아제 및 계면활성제를 혼합하여 가수분해 공정을 진행한 후 스티렌(styrene)-디비닐 벤젠(divinyl benzene) 중합체가 흡착된 크로마토그래피(chromatography)를 이용하여 순도 높은 불포화 지방산 알콜 에스테르를 제조하는 것으로 높은 수율이 장점이나 과량의 용제사용, 복잡한 공정을 거쳐야 하므로 생산비용이 높아지는 단점을 가지고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서, 본 발명자들은 선행기술의 단점을 개선하기 위하여 저가의 동식물유 폐자원을 활용하여 가수분해공정 기술을 통하여 생성되는 불포화 지방산을 높은 수율로 분리하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 요소부가 결정법과 계면활성제법을 둘다 포함하는 일원화된 공정을 사용하여 간단하게 불포화 지방산을 고수율로 분리할 수 있다는 점을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 동식물유 폐자원을 가수분해하여 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산을 얻는 단계 (S1); 상기 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산과 요소의 혼합물에 대해 요소부가 결정법을 수행하는 단계 (S2); 및 요소부가 결정법을 수행한 후 회수된 액상분에 계면활성제를 첨가하여 교반하는 단계 (S3); 및 상기 계면활성제가 첨가된 액상분을 냉각시켜 고순도 불포화 지방산을 분리하는 단계 (S4)를 포함하는 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명에서 사용되는 동식물유 폐자원은 식용유 제조공정에서 발생하는 다크오일, 미강 공정에서 발생하는 다크오일, 튀김가공 과정에서 발생하는 폐식용유, 바이오디젤 공정에서 발생하는 바이오디젤 피치유, 팜유 부산물, 돼지고기 및 소고기 구이에서 발생하는 돈지 및 우지 폐자원으로부터 유래되는 것의 단독 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0011] 본 발명에 따른 상기 S1 단계는 고압반응기에서 산촉매의 존재 하에 동식물유 폐자원, 물 및 안정제를 투입하여 반응온도 170~210 °C에서 5 내지 7 시간 동안 가수분해 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[0012] 상기 산촉매로는 4-톨루엔 술폰산 일수화물(4-toluene sulfurnic acid monohydrate, PTSA)을 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 0 초과 내지 0.1 중량부, 바람직하게는 0 초과 내지 0.05 중량부의 함량으로 사용할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 가수분해 반응에서 고압반응기에 물은 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 30~200 중량부, 바람직하게는 50~100 중량부가 첨가될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 가수분해 반응에서 고압반응기에 투입되는 안정제로는 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 차아인산 (hypophosphorous acid, HPA) 50% 수용액 0.05~1 중량부, 바람직하게는 0.05~0.1 중량부를 사용할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 상기 S1 단계에서의 가수분해 반응은 전산가 (total acid number, TAN) 가 161.8~182 mgKOH/g 의 범위에 도달되는 경우 반응을 종결시키는 것이 바람직하다. S1 단계에서 수득된 "불포화 지방산이 함유된 유리 지방산"은 포화 지방산 및 불포화 지방산을 둘다 함유한다.

[0016] 본 발명에 따른 상기 S2 단계에서는, S1 단계에서 수득한 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산, 요소 및 메탄올을 1 : 1.5~2.0 : 3~4 중량비로 혼합하고 60~70 °C로 승온시켜 완전히 용해시킨 후 냉각시키고, 여과한 후 액상분 (이후, S2 액상분)을 회수함으로써 요소부가 결정법을 수행한다.

[0017] 본 발명에 따른 상기 S3 단계에서는, 물 60~100 중량부를 반응조에 투입하고 계면활성제로서 사이클릭 다이머 황산나트륨 1~3 중량부, 회수된 액상분 (S2 액상분) 100 중량부 및 전해질 1~5 중량부를 순차적으로 상기 반응조에 투입하여 교반한다. S3에서, 물 60~100 중량부 대신에 포화지방산에서 회수된 재활용수 (후속되는 S4에서 회수된 물, 이후 "S4 재활용수"라 함) 60~100 중량부를 사용할 수 있다.

[0018] 본 발명에서는 상기 전해질로서 황산마그네슘, 황산나트륨, 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘, 질산칼륨 및 수산화나트륨으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것을 아니다.

[0019] 본 발명에 따른 상기 S4 단계에서는 교반을 중지하고 공정수를 이용하여 냉각을 실시하여 요소부가 결정체를 형성한 후 원심분리기를 통하여 분리한다. 분리된 물은 회수하여 S2에서 재활용수 ("S4 재활용수"라 함)로 이용함으로써, 폐수의 발생량을 줄일 수 있다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명은 저가의 동식물유 폐자원을 가수분해하여 얻어지는 지방산에 포함되어 있는 불포화 지방산을 고순도로 분별하기 위해 유효 성능이 향상된 계면활성제를 이용하여 불포화 지방산을 요소부가 결정법과 계면활성제법으로 구성되는 일원화 공정으로 분리하는 고순도 불포화 지방산의 제조방법을 제공함으로써, 종래기술의 불포화 지방산 분리기술에 비해 에너지 비용을 절감하고 폐수의 발생량을 줄이는 등 환경부하를 저감하고 분리의 선택성을 크게 증가시켜 고순도 불포화 지방산을 고수율로 분리하여 이를 사이클릭 다이머산을 제조하는데 필요한 원료물질로 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] 이하, 본 발명에 따른 동식물유 폐자원을 사용한 고순도 불포화 지방산의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

**[0022] (1) S1 단계:**

우선, 동식물유 폐자원을 가수분해하여, 불포화 지방산 및 포화 지방산이 함유된 유리 지방산을 얻는다 (S1 단계).

[0023] 본 발명에서 사용되는 저가의 동식물유 폐자원의 종류로서 식용유 제조공정에서 발생하는 다크오일, 미강 공정에서 발생하는 다크오일, 튀김가공 과정에서 발생하는 폐식용유, 바이오디젤 공정에서 발생하는 바이오디젤 피치유, 팜유 부산물, 돼지고기 및 소고기 구이에서 발생하는 돈지 및 우지 폐자원으로부터 유래되는 것의 단독 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 다른 종류의 동식물유 폐자원을 사용할 수 있음은 물론이다.

[0024] 가수분해 반응은 고압 반응기에서 산촉매의 존재 하에 동식물유 폐자원, 물 및 안정제를 투입하여 반응온도 170~210 °C에서 5 내지 7 시간 동안 수행될 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 산촉매로는, 예를 들어 가장 널리 사용되는 4-톨루엔 술폰산 일수화물(4-toluene sulfonic acid monohydrate, PTSA)을 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 0 초과 내지 0.1 중량부, 보다 바람직하게 0 초과 내지 0.05 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 또한, 황산, 염산, 초산과 같은 산촉매뿐만 아니라, KOH, 아민, KF, HF와 같은 염기 촉매도 사용이 가능하지만 산촉매에 비해 염기촉매의 가수분해 반응 속도가 다소 느린 결과를 나타낸다.

[0026] 본 발명에 따른 가수분해 반응에 사용되는 물은 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 30~200 중량부, 바람직하게는 50~100 중량부로 첨가될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 가수분해 반응에 첨가되는 안정제로는, 예를 들어 동식물유 폐자원 100 중량부 기준으로 차아인산 50% 수용액 0.05~1 중량부, 바람직하게는 0.05~0.1 중량부를 사용할 수 있다.

[0028] 상기 가수분해 반응은 전산가(total acid number, mg KOH/g)를 측정하여 전산가가 161.8~182 mgKOH/g 의 범위에 도달되는 경우 종결시키는 것이 바람직하다. 상기 전산가 범위 내로 확인이 되면 동식물유 폐자원이 지방산으로 모두 전환된 것으로 판단될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 가수분해 반응 종결 후, 반응혼합물로부터 유리지방산을 증류 공정을 통해 회수율이 62~80 %, 바람직하게는 70~80 % 가 될 때까지 회수할 수 있다.

**[0030] (2) S2 단계:**

다음으로, 상기 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산과 요소의 혼합물에 대해 요소부가 결정법을 수행한다 (S2 단계).

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, S1 단계에서 증류 후 수득된 "불포화 지방산이 함유된 유리 지방산" : 요소 : 메탄올을 중량비 1 : 1.5~2.0 : 3~4 비율로 혼합시킨 혼합물을 60~70°C로 승온시켜 완전히 용해시킨 후, 냉각하여 최종온도를 20~30 °C로 조절하고, 형성된 고형분을 여과제거하고 여액으로서 액상분 (S2 액상분)을

회수한다.

[0032] 상술한 방법과 달리 불포화 지방산이 함유된 유리 지방산에 요소를 가하여 다양한 요소부가 결정법을 수행하는 방법이 사용될 수 있음은 당업자에게 자명한 것이다.

[0033] **(3) S3 단계:**

다음으로, 요소부가 결정법을 수행한 후 회수된 액상분 (S2 액상분)에 계면활성제 및 전해질을 첨가하여 교반한다 (S3 단계).

[0034] 본 발명에서는 동식물유 폐자원으로부터 불포화 지방산을 분리하기 위하여 요소부가 결정법을 수행하고, 이를 수행하여 얻은 회수된 액상분에 계면활성제를 첨가하여 고순도 불포화 지방산을 분리한다.

[0035] 계면활성제로는 불포화 지방산의 안정화와 분리 선택성을 향상시키는 역할로 가장 일반적인 슈거 에스테르와 폴리글리세롤에스테르와 같은 HLB 값이 높은 계면활성제가 사용이 가능하지만, 슈거 에스테르(HLB : 1~16)와 폴리글리세롤에스테르(HLB : 8~15)는 비이온성이고, HLB 값이 높고, 친수성으로 전해질에 의한 유화안정성이 떨어지는 단점이 있다.

[0036] 따라서 본 발명에서는 가장 효과적이고 많이 사용되는 SLS(Sodium Laruyll Sulfate, HLB: 40) 음이온 계면활성제와 동등 이상의 유화능능이 뛰어나고, 전해질에 의하여 분리 특성이 효과적인 계면활성제인 사이클릭 다이머 황산나트륨을 사용한다. 이는 포화 및 불포화 사이클릭 다이머 알콜을 술폰화 반응과 알칼리 중화 반응을 통하여 사이클릭 다이머 황산나트륨을 계면활성제로서 합성하여 사용하였으며, HLB 값이 55~65 정도로 SLS 보다 높은 HLB 값을 가진다.

[0037] 요소부가 결정법의 경우 요소가 가진 기공(pore) 내부로 포화 지방산이 흡착시킨 후 냉각을 통하여 불포화 지방산과 분리시키는 메커니즘으로 진행되는 것으로 포화 지방산이 많은 원료를 사용할 경우 많은 양의 요소가 필요하게 된다. 또한 냉각시 요소와 요소부가체가 동시에 냉각되어 불필요한 지방산 제거가 어려운 단점을 가지고 있다.

[0038] 계면활성제는 에멀전 생성을 돕는 역할을 하는 물질로 불포화 지방산, 포화 지방산/물의 계면에 흡수되어 계면장력으로 큰 불포화 지방산이 입자가 되고 적은 쪽이 포화 지방산/물이 분산매가 되어 에멀전을 형성하여 분리를 용이하게 하는 역할을 한다. 그러나 포화 지방산이 많이 함유된 원료의 사용 시 고순도의 불포화 지방산을 얻기에 어느 정도 한계가 있다. 상기 포화지방산/물에서 물은 추후 S4 단계에서 분리되어 재활용될 수 있다 (S4 재활용수).

[0039] 이에 본 발명은 요소부가 결정법에 의해 일차적으로 포화 지방산을 제거함으로써 사용되는 요소의 양을 줄이고 또한 본 발명에 사용된 사이클릭 다이머 황산나트륨의 경우 HLB값이 높아 O/W 유화형태를 쉽게 만들어 불포화 지방산의 에멀전 상태를 용이하게 하여 포화 지방산이 많은 원료를 사용한 경우에도 고순도의 불포화 지방산을 얻는데 용이하다.

[0040] 구체적으로, S3단계에서는 물 또는 포화 지방산에서 회수된 재활용수(재활용수)를 70~80 °C로 유지시킨 후, 60~100 중량부, 보다 바람직하게 60~70 중량부의 양으로 반응조에 투입하고, 사이클릭 다이머 황산나트륨을 1~3 중량부, 보다 바람직하게 1~1.5 중량부의 양으로 투입한 후, 회수된 액상분 (S2 액상분)을 100 중량부의 양으로 0.8~1 g/min 속도로 천천히 투입하고, 전해질을 1~5 중량부, 바람직하게는 2~3 중량부의 양으로 0.1~0.2 g/min 속도로 투입하여 반응혼합물을 수득하고, 이를 교반한다.

[0041] 상기 전해질은 계면활성제의 용해도 및 습윤성의 효과를 향상시키는 것으로 일반적으로 알려져 있는 물질을 사용할 수 있으며, 예를들면 황산마그네슘, 황산나트륨, 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘, 질산칼륨 및 수산화나트륨으로 구성된 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0042] **(4) S4 단계**

마지막으로, 상기 S2 액상분에 계면활성제전해질을 첨가한 혼합물을 냉각시켜 불포화 지방산을 분리한다 (S4 단계).

[0043] 보다 상세하게는, 상기 S3 단계에서 반응혼합물(유리지방산, 계면활성제 및 전해질의 혼합물)을 충분히 교반한 후, 공정수를 이용하여 냉각을 실시하며 1차로 40~50 °C로 냉각시켜 30 분 정도 유지시킨 후, 2차로 20~30 °C로

냉각시킨 후, 3차로 10 °C 이하로 냉각을 수행한다. 이와 같이 본 발명에서는 냉각 구간을 구분하여 냉각을 수행함으로써 요소부가 결정체를 형성할 수 있으며, 냉각 후 액상분을 원심분리기를 통하여, 예를 들어, 3000 rpm, 10 분 정도로 불포화 지방산 및 포화 지방산/물의 2단으로 분리하고, 이렇게 분리된 불포화 지방산 액상분 분획을 탈수하여 고순도 불포화 지방산을 얻는다.

[0044] 한편, 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 적용 부위를 변경하여 사용하는 것이 가능하고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형을 할 수 있음은 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다. 따라서, 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.

[0045] **실시예 1: 돈지 지방산을 이용한 고순도 불포화 지방산의 분리**

[0046] (1) S2 단계:

메틸 알콜 267 ml에 요소 100 g을 넣고 70 °C에서 완전히 용해시킨 후, 돈지 지방산 50 g 을 5 ml/분 속도로 투입하였다. 투입이 완료되면 30 °C까지 냉각시킨 후 여과하여 액상분 (S2 액상분)을 회수하였다.

(2) S3 단계 및 S4 단계:

포화 지방산에서 분리된 재활용수 (S4 재활용수) 20 ml를 70~80°C로 유지하며 배합조에 투입하였다. 사이클릭 다이머 황산나트륨 0.4 g을 배합조에 투입하여 교반하면서 용해시켰다. 상기 S2 액상분 30 g을 1 g/분 속도로 천천히 투입하였다. 수계(O/W 형) 유화형태로 유화시키고, 황산마그네슘(45%) 0.6 g을 0.1 g/분 속도로 천천히 투입하였다. 공정수를 사용하여 반응물에 대해 1차 냉각을 40 °C(30 분 유지)로, 2차 냉각을 20 °C로, 3차 냉각을 10 °C 이하로 냉각을 수행하였다. 이후 원심분리기를 이용하여 불포화 지방산 및 포화 지방산/물로 2 단 분리하였고, 불포화 지방산 액상분을 각각 수세 및 탈수하여 고순도 불포화 지방산을 제조하였다.

본 실시예 1에서 사용된 돈지 지방산의 조성을 표 1에 나타내었고, 수득된 고순도 불포화 지방산의 조성, 산가, 운점 및 수율에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0047] **실시예 2: 대두 지방산을 이용한 고순도 불포화 지방산의 분리**

[0048] 대두 지방산을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고순도 불포화 지방산을 제조하였다. 본 실시예 2에서 사용된 대두 지방산의 조성을 표 1에 나타내었고, 수득된 고순도 불포화 지방산의 조성, 산가, 운점 및 수율에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0049] **실시예 3: 미강다크오일 지방산을 이용한 고순도 불포화 지방산의 분리**

[0050] 미강다크오일을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고순도 불포화 지방산을 제조하였다. 본 실시예 3에서 사용된 미강다크오일의 조성을 표 1에 나타내었고, 수득된 고순도 불포화 지방산의 조성, 산가, 운점 및 수율에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0051] **비교예 1**

[0052] 계면활성제로서 사이클릭 다이머 황산나트륨 계면활성제를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하여 불포화 지방산을 제조하였다. 본 실시예 3에서 사용된 미강다크오일의 조성을 표 1에 나타내었고, 수득된 불포화 지방산의 조성, 산가, 운점(cloud point) 및 수율에 대한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0053] **비교예 2**

[0054] 하기와 같이 실시예 1에서의 계면활성법을 제외한 요소부가 결정법만을 수행하여 불포화 지방산을 제조하였다.

[0055] 메틸 알콜 267 ml에 요소 100 g을 넣고 70 °C에서 완전히 용해시킨 후 돈지 지방산 50 g을 5 ml/분 속도로 투입하였다. 투입이 완료되는 경우 공정수를 사용하여 반응물에 대해 1차 냉각을 40 °C(30 분 유지)로, 2차 냉각

을 20 ℃로, 3차 냉각을 10 ℃로 냉각을 수행하였다. 이후 원심분리기를 이용하여 불포화 지방산과 포화 지방산/분리수로 2단 분리하였고, 불포화 지방산 액상분을 각각 수세 및 탈수하여 불포화 지방산을 제조하였다.

[0056] **비교예 3**

[0057] 하기와 같이 실시예 1에서의 요소부가 결정법을 제외한 계면활성제법만을 수행하여 불포화 지방산을 제조하였다.

[0058] 포화 지방산에서 분리된 재활용수(70~80℃) 20 ml를 배합조에 투입하였다. 사이클릭 다이머 황산나트륨 0.4 g을 배합조에 투입하여 교반하면서 용해시켰다. 돈지 지방산 30 g을 1g/분 속도로 천천히 투입하였다. 최초 수계(O/W 형) 유화에서 유계(W/O 형) 유화형태로 유화시켰다. 황산마그네슘(45%) 0.6 g을 0.1 g/분 속도로 천천히 투입하였다. 투입이 완료된 후 공정수를 사용하여 반응물에 대해 1차 냉각을 40 ℃(30 분 유지)로, 2차 냉각을 20 ℃로, 3차 냉각을 10 ℃ 이하로 냉각을 수행하였다. 원심분리기를 이용하여 불포화 지방산과 포화 지방산/분리수로 2단 분리하였고, 불포화 지방산 액상분을 각각 수세 및 탈수하여 불포화 지방산을 제조하였다.

[0059] [표 1]

		돈지지방산	대두지방산	미강다크오일 지방산
지방산 조성 (wt%)	C14F0	1.9		
	C16F0	26.6	13.1	16.8
	C18F0	11.6	4.2	2.8
	C16F1	2.2	-	-
	C18F1	45.7	29.5	41.4
	C18F2	12.0	53.2	39.0
산가 (KOH mg/g)		200	195	197

[0060]

[0061] [표 2]

동식물유		실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
		돈지	대두	미강다크	돈지	돈지	돈지
지방산 조성 (wt%)	C14F0	1.0	-	-	1.2	1.2	1.4
	C16F0	2.9	1.8	3.4	7.9	8.3	9.2
	C18F0	1.0	0.9	0.7	4.8	5.3	5.8
	C16F1	3.7	-	-	3.5	3.4	3.1
	C18F1	72.5	35.8	48.8	66.5	65.9	65.1
	C18F2	18.9	61.5	47.1	16.1	15.9	15.4
산가 (KOH mg/g)		197	195	195	198	199	198
운점 (℃)		1	-5	-4	3	3	3
수율 (wt%)		95.1	97.3	95.9	86.1	85.2	83.6

[0062]

[0063] 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 3과 같이 요소부가 결정법 및 계면활성제법으로 구성된 일원화 공정을 사용하여 불포화 지방산을 분리하는 경우 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 고순도의 불포화 지방산을 고수율로 얻을 수 있었음을 알 수 있다. 전산가는 가수분해 반응에서 크게 영향을 받는 인자이며, 운점의 경우 불포화 지방산의 함량이 높을수록 낮아지는 효과가 있으므로 운점이 낮은 실시예 2의 경우가 순도가 높은 것을 확인할 수 있다.