고온, 고압 가수분해반응에 의한 우지 분해공정: 반응표면분석법을 이용한 반응조건의 최적화

김원호, 김용민, 김호중, 허병기
인하대학교, 화학공학부, 생물시스템공학연구실
(032)860-7512, FAX (032)875-0827

Abstract

Operation conditions to maximize the hydrolysis of beef tallow was investigated by using the response surface method. In the response surface analysis, reaction temperature, pressure, and ratio of fat to water was considered as independent variables. The concentrations of triglycerides, diglycerides, monoglycerides and free fatty acids were considered as dependent variables. The optimum conditions for the hydrolysis was as follows : the reaction temperature was 271 ℃, pressure 86 bar and ratio of fat to water was 106.08g / 133.93 g. The maximum concentration of free fatty acids was 96.49 % at these optimum conditions.

1. 서 론

유지를 가수분해하여 얻은 지방산과 글리세린을 공업적으로 중요한 비중을 차지하는 원료가 된다. 이 지방산과 글리세린은 비누, 계면활성제, 의약, 섬유, 페인트, 식품, 폭약, 화장품 공업에 있어서 필수적인 원료가 되며, 따라서 고순도의 지방산과 글리세린의 생산이 절실히 요구되고 있다. 현재 유지를 가수분해하는 방법으로는 고온·고압법(Colgate-Emery Method), 알칼리 분해법(Saponification Method), 알콜리시스템(Alcolysis), 효소분해법(Enzymatic Hydrolysis Method) 등이 알려져 있다. 현재 효소분해법이 많은 연구되어지고 공정화단계까지 추진되고 있으나, 효소의 특이성과 안전성의 문제로 아직 공업적으로는 고온·고압법과 병행할 수밖에 없다. 기존에 사용되고 있는 고온·고압법의 경우 최적화하지 못함에 따른 공정의 고에너지 소비, 품질저하에 따른 연속적인 정제단계 필요, 저급지방산의 유출로 인한 환경적 문제 등이 있다. 따라서, 고온·고압 반응의 최적화는 중요하다.

본 연구에서 사용된 우지(beef tallow)는 plamitic acid(C16), stearic acid(C18) 및 oleic acid(C18:1)가 주성분으로 화장품, 계면활성제, 에스테르, 금속비누의 원료로 사용되며, 한 성분의 acid만을 얻기 위해서는 고온, 고압에서 가수분해시켜 정밀증류해서 얻고 있다

본 연구에서는 고온·고압법의 반응조건인자에 따른 영향 규명 및 반응표면분석법을 이용하여 공정을 최적화 시키고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 장치

고온·고압 가수분해반응은 Autoclave engineers사의 고압반응기(Model BC0030SS05AH)에

서 실시하였으며, 이산화탄소의 압력을 높이기 위해서 Gas booster(Model DLE 30-75)을 사용하였다. 온도조절을 위해서 Eurotherm사의 Model 808(PID programmer/controller과 온도 측정을 위해서 J-type thermocouple을 이용한 Model RS-422을 사용하였다.

2.2 분석

지방산의 조성은 Lepage 가 사용한 방법을 변형하여 fatty acid methyl ester로 전환시키고 heptadecanoic acid(17:0)을 기준물질로 하여 GC-chromatography(Hewlett-Packard 6890)로 분석하였다. 검출기로는 flame ionization detector(FID)를 사용하였으며, HP-5(Croolinked 5% PHME Siloxane, 30m×0.32mm×0.26㎛) capillary column을 사용하였다. 가수분해반응 후, TG, DG, MG 그리고 FFA의 조성을 결정하기 위해 Hur가 사용한 TLC-FID(thin layer chromatography-flame ionization detector) 분석방법을 이용하였다. 그 외의 산가와 비누화도의 측정은 AOCS Official Method Cd 3-26과 Cd 3-25을 인용하여 분석하였다.

2.3 우지의 고온, 고압 가수분해 최적화

고온, 고압 가수분해반응은 300 mL 고온, 고압 반응기에서 우지와 증류수를 실험조건에 따라 240 g의 혼합액을 만들어 반응시켰다. 이때 고온, 고압반응기의 회전속도는 500 rpm이였으며, 온도는 실험계획에 따라 116-284℃까지, 압력은 이산화탄소로 16-184 bar까지 변화시켜 가수분해반응을 수행하였다. 이 외에 fat/water ratio 또한 실험계획에 따라 80/160 g -160/80 g까지 변화시켰으며, 세 가지 공정조건들은 독립변수로 하여 이들 변수들간의 상호작용을 관찰하고, 지방산 생산을 최대화시키기 위하여 반응표면분석법(RSM: response surface methodology)을 이용하여 가수분해반응조건을 최적화 하였다

2.5 실험계획 및 결과분석

실험계획은 Table 1과 2에서처럼 3변수인자 설계에 따라 6-스타포인트와 5-중심점 반복실험을 포함하여 19가지 조건에서 실험을 수행하였다. 실험결과는 RSREG(SAS: statistical analysis system, SAS institute U.S.A)를 이용하여 통계적으로 분석되어 종속변수(TG, FFA, 1,3-DG, 2,3-DG 그리고 MG)에 대한 회귀방정식을 얻음으로써 각각의 반응조건들에 대한 상호영향 및 최대 FFA 생산을 위한 최적반응조건을 구하였다.

Table 1. Independent variables and their levels for central rotatable design in optimization of hydrolysis yield

Independent variables	symbol	Coded variable levels[1]				
		-1.68 (-α)	-1	0	1	1.68 (α)
Temperature(℃)	X_1	116	150	200	250	284
Pressure(bar)	X_2	16	50	100	150	184
Fat weight(g)[2]	X_3	80	96	120	144	160

1. Transformation of coded variable(X1) levels to uncoded variable(x1) levels could be obtained from: $x_1 = 50X_1 + 200$, $x_2 = 50X_2 + 100$ and $x_3 = 24X_3 + 120$.
2. Total Working weight is the constant 240g

Table 2. Central composite rotatable design arrangement and reponses for hydrolysis experiment of beef tallow in reaction time 3h.

	Run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Coded Variable	X1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1.68	1.68	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	X2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	-1.68	1.68	0	0	0	0	0	0	0
	X3	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1.68	1.68	0	0	0	0	0
Reponse (%Y)	Y_1(TG), Y_2(FFA), Y_3(1,3-DG), Y_4(2,3-DG), Y_5(MG)																			

Percentage concentration of hydrolysed fraction of beef tallow. $X_1(x_1)$, reaction temperature(℃); $X_2(x_2)$, reaction pressure(bar); $X_3(x_3)$, fat/water ratio(g/g). Y_1, triglyceride(TG); Y_2, free fatty acid(FFA); Y_3, 1,3-diglyceride(1,3-DG); Y_4, 2,3-diglyceride(2,3 DG); Y_5, monoglyceride(MG)

3. 결과 및 고찰

3.1 시간에 따른 분해반응의 영향

우지의 분해반응은 필수적으로 각 단계의 과정을 진행해야하는 단일상의 반응이다. 지방산 라디칼은 단순에 TG에서 DG 또는 MG에 위치하게 되며, 불완전한 분해반응은 TG뿐만 아니라 DG와 MG를 얻게된다. 반응온도 200℃, 반응압력 100bar, fat/water ratio 120g/120g에서 총 8시간을 반응하여 분해반응에 관한 우지의 glyceride와 FFA의 조성의 변화를 매시간 시료를 취하여 분석하였다. Fig. 1에서 초기 2시간까지 초기단계임을 알수 있었으며, 2-6시간까지는 중간단계로 빠른 가수분해를 보였다. 마지막 7-8시간까지는 마지막단계로 가수분해와 glycerolysis가 평형이 되었음을 알수 있었다. 6시간까지는 불완전한 분해과정임을 DG와 MG의 농도의 변화가 뚜렷하게 관찰되었다.

3.2 반응온도와 fat/water ratio가 지방산 생성에 미치는 영향.

Fig 2에 나타나듯이, 압력은 50 bar와 150 bar로 고정시킨 두 압력조건에 250℃, 144g/96g의 초기와 중간 단계까지의 지방산 생성속도는 250℃, 96g/144g보다 빠르다. 마지막 단계에서는 경향이 역전되어졌다. hydrolysis는 비가역적 반응이므로, 그 역반응인 glycerolysis이 마지막단계에 중요한 인자로 영향을 미치게 된다. 따라서, 초기와 중간 단계에서는 물이 녹아들어갈 우지량이 증가할수록, 그만큼 반응이 빠르게 진행되지만, 마지막단계에 들어가면, 물에 녹아 들어간 글리세린이 또다시 지방산과 반응하는 glycerolysis을 증가하게 된다.

3.3 반응표면 방정식 및 계수 결정

가수분해반응의 결과를 다중회귀분석을 통하여 반응표면방정식 계수를 결정하였다. 유의성 검증, 적합결여 및 잔차분석 등을 해석한 결과 모든 실험자료들이 95%이상의 신뢰성을 가졌으며, 반응표면분석결과 FFA는 안부점을 얻었기 때문에 고온, 고압분해반응이 FFA에 대해서는 최적화 시키지 못하였다. 이것은 고온, 고압분해반응 대한 FFA 생성농도가 다른 조건들보다는 반응온도에 의존하기 때문이다. 또한 TG소멸농도 또한 안부점을 가지고 있음을 확인하였다, 하지만, 1,3-DG, 2,3-DG 그리고 MG는 생성농도에 대해서는 최고점에서 최적반응표면을 얻었다. 반응온도, 반응압력 그리고 fat/water ratio 중 FFA 생성농도에 큰 영향을 미치는 것은 반응온도임을 알 수 있었다.

3.4 공정조건의 최적화

고온, 고압분해공정에 최적화하기 위해 만족함수를 이용한 Derringer-Suich 방법을 이용한 SAS프로그램을 설계하여 반응온도, 반응압력 그리고 fat/water ratio에 대한 최적값을 얻었다. 본 연구에서 얻은 최적공정 조건은 반응온도 271℃, 반응압력 86bar 그리고 fat/water ratio 103.68g/136.32g이었으며, TG 1.05%, FFA 96.49%, 1,3-DG 0.83%, 2,3-DG 0.01% 그리고 MG 1.73%이였다.

4. 요약

반응표면분석법을 이용하여 우지의 고온, 고압가수분해 공정조건을 최적화 시키고자 하였다. 이때 선정된 공정의 독립변수로는 반응온도, 반응압력 그리고 fat/water ratio이었으며 이에 대한 종속변수로는 TG, FFA, 1,3-DG, 2,3-DG 그리고 MG을 선정하였다. 반응압력을 이산화탄소를 이용하여 가수분해반응속도를 증가시키고자 하였지만 지방산 생성농도에는 커다란

영향을 미치지는 않았다. 지방산 생성농도에 대해서는 다른 공정변수들에 비해 반응온도에 크게 의존하였고, Derringer-Suich 방법을 이용한 지방산 생성농도를 최적화 시킬 수 있는 조건으로는 반응온도 271℃, 반응압력 86 bar 그리고 fat/water ratio 106.08g/133.92g를 얻었으며 이 조건에서 3시간동안 가수분해하여 얻은 FFA생성농도는 96.49%로 얻었다. 통계적 분석에 이용된 자료들은 유의성 검증, 적합결여, 그리고 잔차분석 등을 해석한 결과 모든 자료가 95%이상의 신뢰도를 가지므로 매우 유익한 것으로 사료된다.

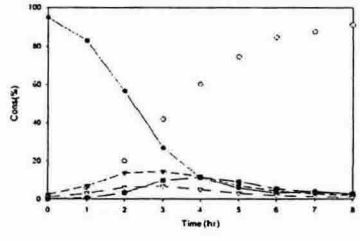
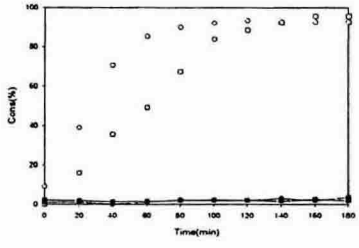


Figure 1. Time course on splitting of beef tallow in the temperature 200℃, pressure 100bar and fat/water ratio 120g/120g. (●, TG; ○, FFA; ▼, 1,3-DG; ▽, 2,3-DG; ■, MG.)



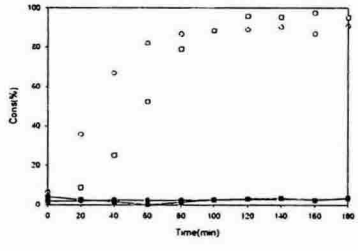


Figure 2. To obtain FFA, effect of the temperature and fat/water ratio on the hydrolysis of beef tallow in constant pressure 50 and 150 bar.(■, 150℃ & 96g/144g; □, 250℃ & 96g/144g; ●, 150℃ & 144g/96g; ○, 250℃ & 144g/96g.)

5. 참고 문헌

1. Park, G. K. (1997), Development of Industrial Production Technology of Biodegradable Surfactant and Fatty Acid by Enzyme-Catalyzed Process, 3rd report, p23, Ministry of Trade, Commerce and Industry.
2. Park, Y. K., G. M. Pastore, and M. M. de. Almeida (1988), Hydrolysis of Soybean Oil by a Combined Lipase System. *JAOCS*, **65**, 252-254.
3. Hui, Y. H (1996), Bailey's Industrial Oil & Fat Products. [vol 5]: Industrial and Consumer nonedible Products from Oils nad Fats, 5th ed, p41, Wiley Interscience.
4. Wanasundara, U. N. and F. Shahidi (1998), Concentration of ω-3 Polyunsaturated Fatty Acids of Marine Oils Using Candida cylindracea Lipase: Optimization of Reaction Conditions. *JAOCS*, **75**, 1767-1774.
5. Model 0.75-02 Magnedrive II Connection Styles A, C & H: Operation and Maintenance Manual, Autoclave Engineering, Inc. USA

6. Lepate, G. and C. C. Roy (1994), Improved Recovery of Fatty Acid through Direct Transesterification without Prior Extraction or Purification. *J. Lipid Res.*, **25**, 1391-1396.
7. Hur, B. K., H. B. Hu, and H. S. Yun (2000), The Distribution and Position of Fatty Acids in Glycerides Hydrolyzed from Fish Oil by Lipase. *J. Microbial. Biotechnol.* **10**, 502-506.
8. Firestone, D (1989) Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society Vol 2, AOCS, Chmpaign, IL, Method Cd 3-25 & 3-26.
9. Kirschenbauer, H. G (1960), Fats and Oils: An Outline of Their Chemistry and Technology., 2th ed. p86, Reinhold publishing corporation.
10. Oh, K. K., S. W. Kim, Y. S. Jeong and S. I. Hong (1996) Optimization of Operation Conditions for the Hydrolysis of Cellulose by Response Surface Methodology., *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 418-423