

초임계유체를 이용한 당 에스테르의 합성 및 분리정제

서덕기, 김우경, 김광일, 유인상, 윤현희

경원대학교 화학공학과

전화(031) 750-5356, FAX (031) 750-5363

Abstract

Enzymatic synthesis and purification of sugar esters using supercritical CO₂ were investigated. The observed yield of sugar ester produced by transesterification of methyl glucoside and oleic acid using a lipase(Novozym 435) was 67% at 24 hours of reaction in the supercritical CO₂. The solubility of the fatty acids in the supercritical CO₂ was measured to find the conditions of supercritical separation of the fatty acids from the reaction mixture. The solubility of capric and oleic acid was 5×10^{-4} , 1.7×10^{-4} mol/mol CO₂, respectively, varying at 35~50°C and 80~120 atm.

서론

당 에스테르(sugar ester)는 지방산과 당의 trans-esterification에 의하여 제조된다.^{1,2)} 현재 당 에스테르는 공업적으로 당과 지방산을 원료로 사용하여 화학적합성 방법으로 생산되고 있으나, 화학적 합성법에 의한 당 에스테르의 생산은 과도한 용매 및 화학물질 사용과 에너지 소모가 많다는 문제점을 갖고 있다. 또한 유기용매 상에서 생성된 당 에스테르는 일련의 추출법과 분별증류 및 침전법으로 이루어진 다단계의 분리공정을 거쳐 정제되고 있으며 정제효율이 낮아서 전체 생산비중 정제비용의 비중이 크게 차지하고 있다. 반면에 생체촉매기술의 발전과 함께 경제성이 향상되고 있는 효소적 합성법은 소량의 유해 화학물질을 사용하고 에너지사용이 최소화되며, 분리정제가 용이하다는 장점을 갖고 있다.³⁾

본 연구에서는 초임계 유체⁴⁾를 사용하여 당 에스테르의 효소적 합성과 분리정제를 동시에 수행하는 공정을 조사하였다. 연구의 첫 단계로, 초임계 CO₂를 사용하여, 당 에스테르의 효소적 합성반응의 전환율을 관찰하고 지방산의 용해도를 측정하여 미반응 지방산의 제거조건을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료 및 장치 : 초임계추출 및 합성실험에 사용한 지방산은 capric acid 와 oleic acid이고 당은 methylglucoside이다. 효소는 고정화 lipase인 Novozym 435를 사용하였고 반응매질로 tert-butanol을 사용하였다. 초임계유체는 CO₂(순도 99.9%이상)를 사용하였다.

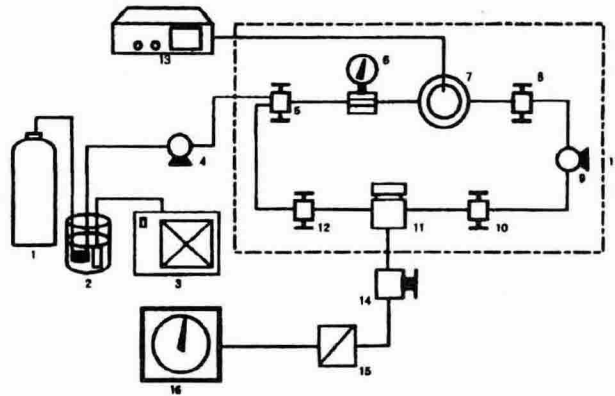


Fig. 1. CO₂ Tank 2. Cooling Bath 3. Cooler 4. High Pressure Pump 5,8,10,12. Three way valve 6. Pressure Gauge 7. Reactor 11. Sample cell 13. Temperature controller 14. metering valve 15. Withdrawer 16. Wet Gas Meter 17. Air Bath

Fig. 1. Schematic of the experimental supercritical extraction system.

실험장치는 Fig. 1과 같이 구성되어 있으며, 장치는 크게 CO₂ 공급부, 평형셀, 그리고 시료채취부의 3부분으로 구분할 수 있다. 공급부는 CO₂ 실린더와 최대압력이 6000psi인 고압펌프, 냉각기, three - way valve, 압력게이지로 이루어져있고, 평형부는 자체 제작한 평형셀(내부용적 60ml와 10ml)과 고압펌프로 이루어져 있으며, 시료 채취부는 ice trap과 metering valve로 이루어져있다.

용해도의 측정 : 셀 내에 시료를 넣고 실험온도와 압력에서 자석식 교반기를 이용하여 셀 내부를 평형에 이르게 한 후 air bath 내의 pump를 이용하여 2차 소형 셀을 거쳐 순환시켜 전체가 평형에 도달하도록 한다. 20분간 순환시킨 후 소형 셀 좌우의 three - way valve를 잠근 후 sample을 채취하여 용질의 초임계 유체에 대한 용해도를 구하였다.

효소합성실험 : 반응기에 지방산, 당, 용매, 효소를 넣고 CO₂로 반응기내의 온도와 압력을 각각 60°C와 160 atm까지 올려 초임계상태를 유지시켰다. 일정시간이 경과한 후 반응기내의 조성을 분석하여 당 에스테르의 전환율을 측정하였다.

결과 및 고찰

당 에스테르 합성반응에서 가장 문제가 되는 것은 용매에 대한 당의 용해도이다. 일반적으로 용매에 대한 당의 용해도는 매우 낮아 반응속도 및 전환율이 낮게된다. 본 연구에서는 초임계유체를 이용하여 당과 지방산의 합성실험을 수행하였다. 초임계 상태에서 효소합성반응의 조건을 찾기 위하여 초임계유체에 대한 당의 용해도를 측정한 결과 매우 낮은 용해도를 나타내었다. 초임계유체에 대한 당의 용해도를 높

이기 위하여 co-solvent로 tert-butanol을 첨가한 결과 상당한 용해도 상승을 관찰할 수 있었다(Fig.2). 따라서 이와 같은 조건에서 당 에스테르의 효소적 합성실험을 수행한 결과 반응시간 24시간 후 약 67%의 전환율을 얻을 수 있었다(Fig.3).

반응 후 남아있는 지방산을 제거하기 위한 초임계추출 공정의 조건을 찾기 위해서는 초임계유체에 대한 지방산의 당의 용해특성을 조사하여야 한다. Fig. 4와 5에 보는 바와 같이 저온 고압으로 갈수록 초임계 CO₂에 대한 용해도가 증가하는 경향을 보였으며, 고온(50℃)으로 갈수록 용해도가 두드러지게 감소하였다. 용해도 감소의 이유는 온도가 증가함에 따라 용질의 용해도에 큰 영향을 미치는 용매인 초임계 CO₂의 밀도가 감소하기 때문이다. 압력의 증가에 따라 용해도가 증가하는 경향을 보이며 최적압력 범위가 존재하는 것으로 나타났다. 본 실험의 범위에서 oleic acid와 capric acid의 용해도는 각각 약 1.7×10^{-4} 와 5×10^{-4} mole/mole of CO₂이었다.

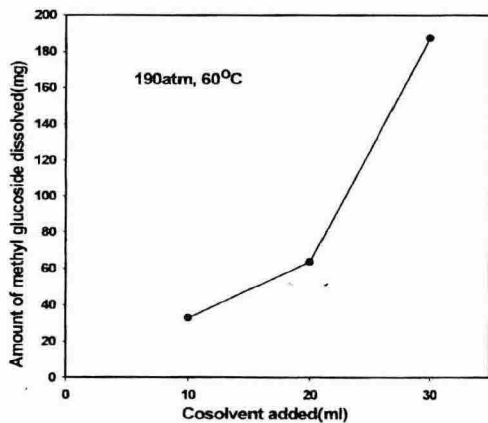


Fig. 2. Experimental solubility of methyl glucoside in supercritical carbon dioxide and tert-butanol cosolvent.

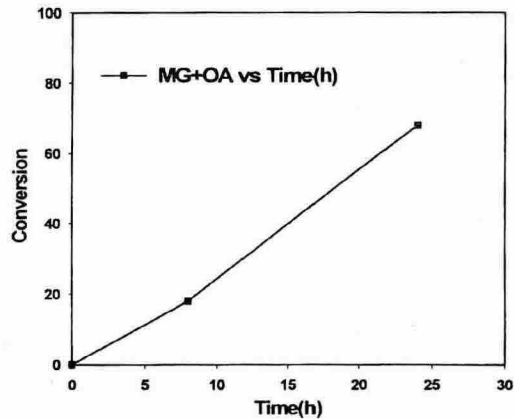


Fig. 3. Enzymatic synthesis of sugar ester in supercritical carbon dioxide.

요 약

지방산제거 방법으로 초임계 이산화탄소를 이용하고자 지방산의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 조사하였다. 추출온도와 압력을 실험변수로 하여 각 지방산의 용해도를 측정된 결과 35-50℃, 80-120atm의 범위에서 초임계추출이 이루어졌으며, oleic acid의 용해도는 약 1.7×10^{-4} mole/mole of CO₂이었다. 당 에스테르의 효소적합 성공정으로 초임계법을 적용하였는 바, 반응시간 24시간 후 약 67%의 전환율을 얻을 수 있었다.

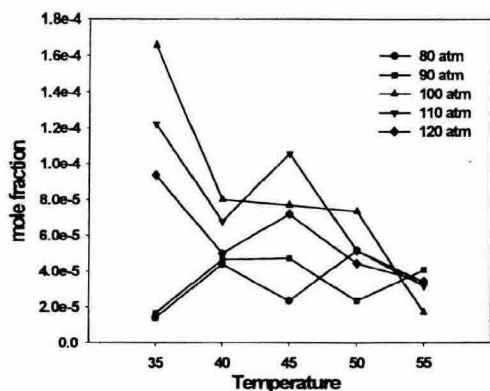


Fig. 4. Solubility of oleic acid in supercritical carbon dioxide

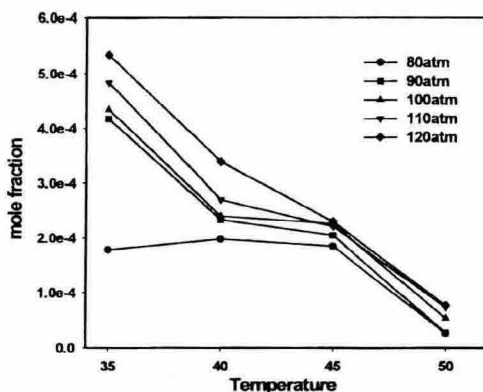


Fig. 5. Solubility of capric acid in supercritical carbon dioxide

참고문헌

1. H. Chung, P. A. Seib, K. F. Finney, and S. D. Magoffin(1980), *Cereal Chem.*, 58, 164.
2. Feuge, R.P., Hj. Zeringue, T.U. Weiss, and M. Brown, "Preparation of Sucrose Esters by Interesterification"(1970), *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47, 56-62.
3. Sarney, D. B. and Vulfson, E. N., "Application of enzymes to the synthesis of surfactants"(1995), *TIBTECH*, 13, 164-172.
4. Hyo-Kwang Bae and Jun-Yong Lee, "Supercritical Fluid Extraction for Reuse of Waste Lube Oil"(1998), *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 36, No. 4, 584-587
5. Byung Heon Hyun, Sang Yo byun, and Chul Kim, "Extraction of Taxol by Supercritical Carbon Dioxide"(1997), *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* Vol. 12, No. 2, 197-202.