특집

초임계유체의 특성을 이용한 신물질 추출과 그 응용분야

김 인 환
농산물이용연구부

초임계 유체란 어느 물질을 임계점(임계온도, 임계압력) 이상으로 가온 가압 하였을 때 만들어지는 유체를 말한다(Figure 1). 임계점 이상에서 만

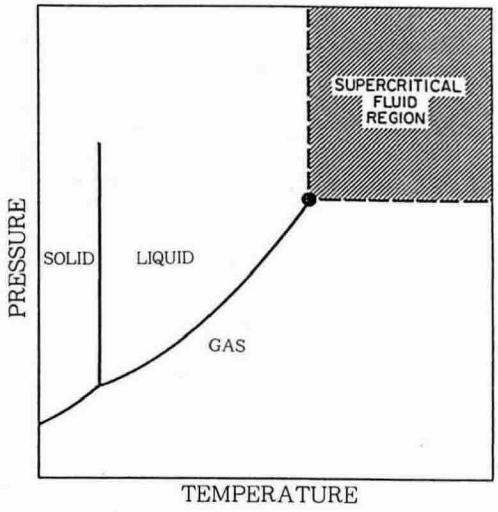


Figure 1. Pressure-temperature diagram for a pure component.

들어지는 초임계유체는 그 독특한 특성 때문에 여러분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 가장 많이 연구되는 추출분야에서는 종래의 용매추출이 갖고 있는 단점을 보완 할 수 있는 기술로서 식품, 화학, 제약등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있으며 최근에는 단순추출에서 한단계 나아가 부가가치가 높은 물질의 추출분리를 동시에 하는 기술과 초임계상태에서의 효소반응, 살균 및 건조 등의 보다 진보된 초임계기술이 연구되고 있다. 본 보고에서는 초임계유체의 특성, 초임계 장치의 종류에 대하여 소개 하고자 한다.

1. 초임계유체의 종류 및 특성

1.1 초임계유체의 종류

초임계유체에 사용되는 용매 또는 기체는 무수히 많이 존재할 수 있다. 그 이유는 어떤 물질을 임계점 이상으로 가압 가온하면 초임계유체가 만들어지기 때문이다(table 1.). 그러나 어떤 물질을 초임계유체로 사용할 경우 임계점이 너무 높아 초임계장치가 견디기 힘든 조건이거나 장치가 견딘다 하더라도 경제성이 없으면 현실적으로 사용이 불가능하

게 된다. 따라서 초임계유체로 사용할 경우 갖추어야될 조건들이 있는데 그것은 다음과 같다.

Table 1. Critical conditions for various solvents

Solvents	Critical temperature(℃)	Critical pressure(bar)
Carbon dioxide	31.1	73.8
Ethane	32.2	48.8
Ethylene	9.3	50.4
Propane	96.7	42.5
Propylene	91.9	46.2
Cyclohexane	280.3	40.7
Isopropanol	235.2	47.6
Benzene	289.0	48.9
Toluene	318.6	41.1
p-Xylene	343.1	35.2
Chlorotrifluoromethane	28.9	39.2
Trichlorofluoromethane	198.1	44.1
Ammonia	132.5	112.8
Water	374.2	220.5

a. 임계점이 낮아야 한다 : 임계점이 높으면 초임계유체를 만드는데 사용되는 에너지가 많이 소요되어 경제성이 떨어진다.

b. 화학적으로 안정하고 부식성이 없어야 된다 : 보통 화학적으로 안정한 불활성기체를 사용하는데 그 이유는 추출물 또는 반응물과 바람직하지 못한 반응을 최소화하여 얻고자하는 추출물 또는 반응물의 변화를 최소화 하기위해서이다. 또한 초임계장치의 대부분은 금속재로 이루어져 있기 때문에 부식성인 용매 또는 기체는 피해야한다.

c. 가격이 저렴해야 한다 : 임계점이 낮다고 할지라도 가격이 고가이면 쉽게 초임계용매로 사용하기 어렵다. 그러나 최근에는 SF_6 같은 값비싼 기체도 사용하지만 단지 실험실적인 수준에서만 사용된다.

d. 독성 및 인화성이 없어야 한다 : 초임계유체로 사용되는 물질이 위에서 언급한 조건들을 갖추었다고 할지라도 독성이나 인화성이 있다면 공정상에서도 문제이지만 대상물질이 식품 및 의약품과같은 사람이 섭취하는 경우 잔류물등의 문제가 제기될 수도 있다.

e. 환경오염을 일으키지 않아야 한다.

이상의 조건을 만족 시켜주는 물질로는 이산화탄소가 그 대표적인 예이다. 이산화탄소는 임계점(임계온도 : 31.15℃, 임계압력 : 73.9 bar)이 다른 기체나 용매에 비하여 매우낮아 초임계유체가 쉽게 만들어지므로 에너지도 적게 소요될 뿐만 아니라 임계온도가 낮기 때문에 열에 불안정한 물질을 대상으로 할 경우에 열에 의한 물질의 변화를 최소화할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러므로 몇몇 특수한 경우를 제외하고는 초임계유체로 사용되는 물질은 대부분의 이산화탄소를 사용하고 있다.

2.2 초임계유체의 특성

초임계유체의 물리적상태는 앞에서 언급한 바와 같이 임계점 이상에서 만들어지는 유체로서 독특한 물성을 나타낸다. Table 2는 초임계유체와 액체 그리고 기체의 물리적 특성을 비교한 것으로서 밀도

Table 2. Typical physical properties of supercritical fluids

Property	Gas	Liquid	Supercritical fluid
Density(kg/m³)	0.001	1.0	0.1-0.8
Viscosity(cP)	0.01	0.5-2	0.05-0.1
Diffusivity(mm²/S)	10	0.001	0.1

는 액체와 유사하지만 점도와 확산계수는 기체와 유사한 특성을 갖는 기체도 액체도 아닌 특이한 유체이다. 이와 같은 유체의 특성은 다른 용매와 비교하여 추출 효율을 높게하는 특성을 부여하게 된다. 그 예로서 초임계유체의 밀도가 높아지면 액체용매와 같이 물질을 쉽게 용해할 수 있게 되며 점도의 감소 및 확산계수의 증가는 추출하고자 하는

물질에 쉽게 침투하여 평형에 빨리 도달하게 함으로서 보다 빠른 추출속도를 나타나게 한다. 그러나 초임계상태라 할지라도 압력과 온도에 따라 물질의 용해도가 크게 차이를 나타내는데 그 이유는 초임계유체의 밀도와 추출물질의 휘발성에 따라 용해도가 크게 차이를 나타내기 때문이다. 이와 같은 경우는 naphthalene의 model system으로부터 쉽게 설명할 수 있다. Figure 2는 온도와 압력변화에 따

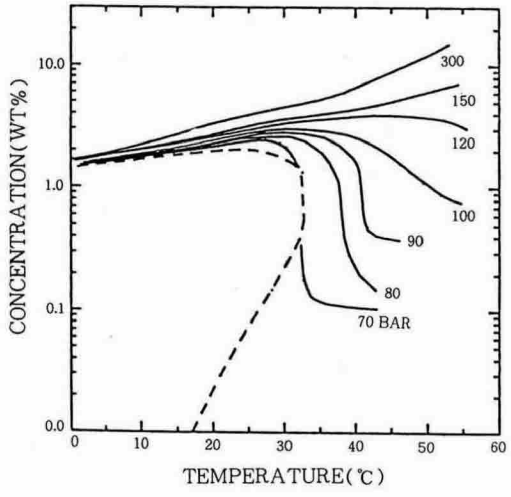


Figure 2. Solubility of solid naphthalene in supercritical carbon dioxide.

른 naphthalene의 용해도를 나타낸 실험 data이다. 이 실험 data로 부터 이산화탄소의 밀도변화가 큰 70~120atm까지는 압력이 증가함에 따라 용해도는 급격히 증가하지만 그 이상의 압력에서는 앞에서 언급한 압력범위(70~120atm)보다 밀도변화가 큰폭으로 감소함에 따라 용해도 역시 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 온도의 경우에는 일반적으로 온도가 증가함에 따라 증기압의 증가로 인하여 naphtahalene의 증기압이 커지고 따라서 용해도 역시 일반적으로 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 온도증가에 따라 밀도감소가 큰 영역인 경우(예 : 임계점부근)에는 오히려 용해도가 감소하는 경향을 나타낼 수 있다. 이러한 현상을 역행증발현상(retrograde vaporization)이라고 하는데 이것은 온도상승에 따라 추출물의 휘발성이 증가하지만 반대로 물질의 용해도에 큰 영향을 미치는 밀도가 급격히 감소함에 따라 오히려 용해도가 감소하는 경우이다. 즉 휘발성의 증가에 따른 용해도의 증가보다는 밀도의 감소에 따른 용해도의 감소가 압도적이기 때문에 이러한 현상이 일어나게 된다.

그러나 초임계상태에서의 모든 물질의 용해도가 naphtahalene의 경우와 같은 경향을 나타내는 것은 아니다. 추출 또는 용해하려는 물질의 휘발성과 초임계유체 상태의 용해도 그리고 다른 물질이 공존할 때의 용해도가 각기 다르기 때문에 여러물질이 혼합되어 존재하는 복합적인 시료인 경우에는 용해도가 이론적이나 model system에서의 실험결과와 일치하는 경우가 극히 드물다. 따라서 반응 또는 추출시료의 종류나 추출하고자 하는 물질의 물리화학적 특성에 따라 온도와 압력에 따른 용해도를 예측하기란 거의 불가능하기 때문에 실험적 결과가 필수적이라고 할 수 있다.

2. 초임계유체 장치

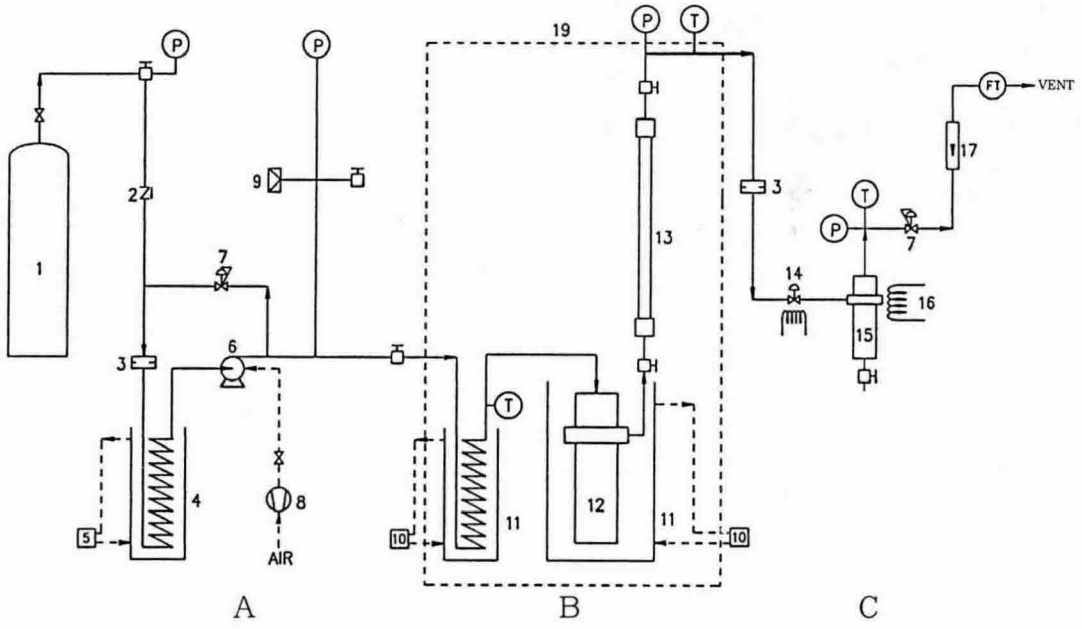
초임계유체에 사용되는 장치는 목적에 따라 크게 다르다. 따라서 현재 가장 많이 연구 또는 실용화되고 있는 장치에 대하여 몇가지 예를들어 설명하고자 한다.

2.1 초임계유체를 이용한 추출분야

초임계유체를 이용한 연구분야 중 가장 활발히 연구가 진행되거나 실용화되는 분야중에는 추출분야가 거의 대부분을 차지하고 있다. Figure 3은 당 연구원에서 1988년에 제작한 초임계추출 장치로서 처리용량이 1회 최대 1kg의 시료를 처리할 수 있다. figure 3에서와 같이 일반적으로 초임계추출장치는 3가지 부분으로 나눌 수 있다. A부분은 초임계상태로 이산화탄소를 가압하는 가압부분으로서 이산화탄소의 가압에 사용되는 가압장치는 고압

액체펌프 또는 고압 콤프레샤를 사용한다. A부분에서 임계압력 이상으로 가압된 이산화탄소는 B부분으로 이동된다. B부분에서는 가압된 이산화탄소를 임계온도 이상으로 온도를 가온하여 일정온도로 온도를 고정시킨 후 반응기 또는 추출기에 초임계유체를 공급함으로서 추출이 이루어지게 된다.

추출기를 통과하여 추출물질과 혼합된 초임계유체는 C부분으로 이동되어 분리가 이루어 진다. 초임계유체와 추출물이 혼합된 유체는 미세밸브(micro metering valve)를 통과한 후 분리기(separator)에서 감압되어 기체상태의 이산화탄소와 추출물의 분리가 이루어지며 분리기에서 배출된 이산화탄소는 rotameter와 flow totalizer를 통과하여 이산화탄소의 유속과 사용된 이산화탄소의 량이 측정된다. 이상과 같이 초임계유체 추출장치는 크게 3가지로 설명될 수 있다. 현재 실용화되고 있는 분야중에 커피로부터 카페인을 추출하여 제거하는 공정을 들 수 있다. Figure 4은 Houston에 있는 Maxwell House의 초임계유체 이산화탄소를 이용한 탈카페인 공장의 모습이며 figure 5는 이공정의 개략도 이다. 이 공정은 초임계유체를 이용한 추출장치중 semi-continuous 추출형태의 최초의 공정으로서 1번과 9번은 시료(커피)를 주입 또는 배출시키는 벨브이고 2번과 8번은 시료를 일시 저장해 두는 hopper이다. 5번은 초임계상태가 유지되는 추출조이고 4번과 6번은 온도조절을 위한 순환장치이다. 한편 사용된 이산화탄소는 figure 6에서와 같이 water column을 통과하여 재사용된다.



1. CO_2 Cylinder
2. Check Valve
3. Filter
4. Sbbcooler
5. Refrigerated Circulate
6. Pump
7. Back Pressure Regulator
8. Air Compressor
9. Rupture
10. Heating circulator
11. Preheater
12. Liquid Extractor
13. Extractor
14. Metering Valve
15. Separator
16. Electric Heater
17. Rotameter
18. Flow Totalizer
19. Air Bath

P : Pressure Gauge
T : Thermocouple

Figure 3. Supercritical flowid extraction apparatus.

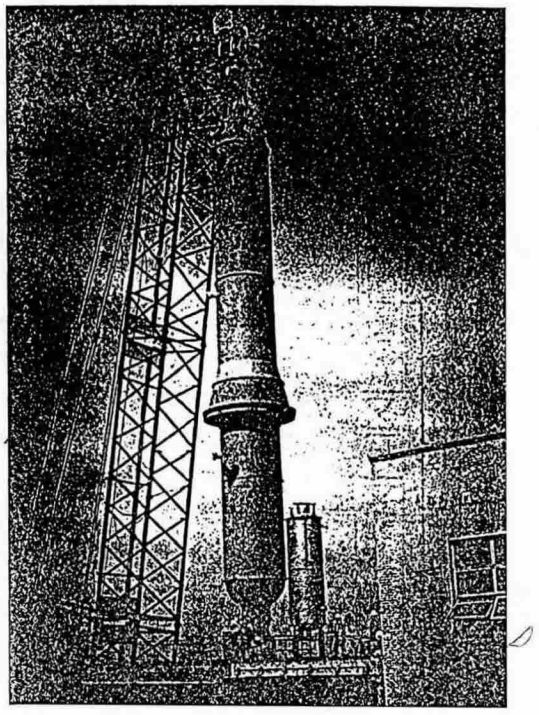


Figure 4. Extraction vessels used in the Maxwell House Coffee Company supercritical CO_2 decaffeination plant in Houston, Texas.

다. 이외에도 유지추출 분야는 초임계유체를 이용한 추출기술 중 대표적인 분야로서 아직 실용화 단계는 아니지만 가능성이 높은 대상으로서 여러종류의 함유 종실로 부터 유지추출율 및 추출된 유지의 이화학적 특성에 관한 많은 연구보고가 있다. 또한 담배에서 니코친제거, 동식물에서 약용성분 추출분리, hop추출, 의약품원료의 탈용제, 향신료추출, 공비화합물의 분리(에타놀), 활성탄재생 등의 여러분야에서 연구 및 실용화가 시도되고 있다.

2.2 초임계유체를 이용한 분리기술

초임계유체의 특성 중에는 앞에서 언급한 바와 같이 주로 비극성 물질만이 선택적으로 추출되기 때문에 광범위한 극성 및 휘발성을 갖는 물질들의 분리에는 다소 문제점을 갖고 있다. 따라서 이러한 한계점을 극복하기위해 여러가지 방법이 시도되고 있으며 그중 온도 구배법과 entrainer를 사용하는 방법이 가장 많이 시도되고 있다. 온도구배법을 이용한 분리기술은 극성차이 보다 휘발성의 차이가 큰시료의 분리에 많이 사용되며 보통 증류에 의해 분리되는 물질을 초임계유체에 적용할 때 온도구배에 의한 분리 기술을 많이 사용한다. 대표적인 예로서 어유지방산 에스터의 분리기술의 예를들어 설명하고자한다.

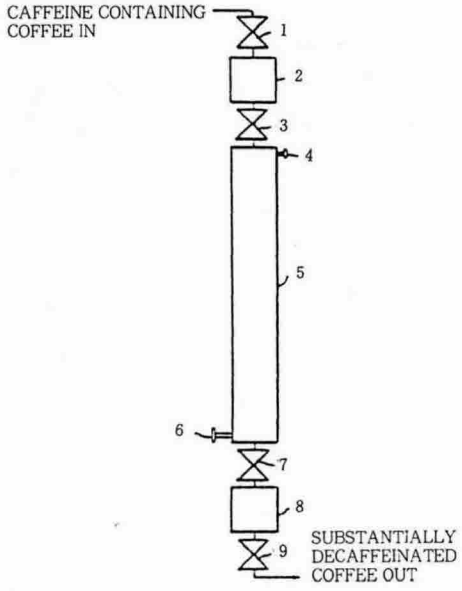


Figure 5. The Maxwell House coffee decaffeination process.

figure 7은 Nilsson등이 초임계 이산화탄소를 이용하여 어유지방산 에스터로부터 EPA와 DHA를 분리하기위해 사용한 온도구배가 가능한 분리장치이다. 이장치의 구조는 T_1블럭에 시료(지방산 에스터)를 채우고 가압부분에서 가압된 이산화탄소를 PH(Preheater)부분에서 온도를 조정한 후 T_1블럭으로 초임계유체를 공급하게 된다. 시료를 통과한 유체는 T_2, T_3, T_4블럭을 통과하게 되는데 이때 T_1, T_2, T_3, T_4블럭의 온도는 각기 다른 온도로 유지

되며 일반적으로 낮은 온도부터 온도가 증가되는 방법을 사용하며 특수한 경우 T_4블럭 즉 최종블럭을 통과한 후 시료의 분리능 및 휘발성을 높이기 위해 Hot finger를 설치하는 경우도 있다.

한편 각블럭에는 열전달을 효율적으로 하기위해 stainless powder나 stainless spring으로 채운다.

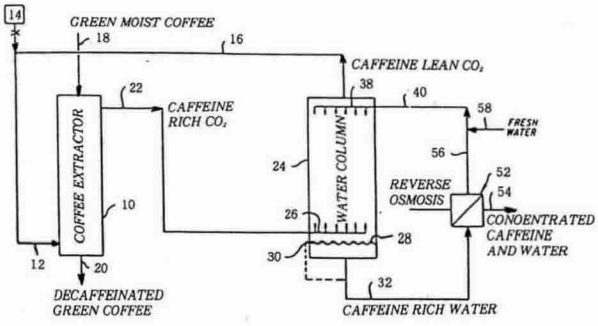


Figure 6. The first semicontinuous solidsupercritical fluid decaffeination process to be developed and commercialized.

T_4블럭을 통과한 후 감압하여 SC(sample collector)에서 이산화탄소기체와 분리된 지방산에트터의 분리가 이루어진다. 두번째 분리기술에서 사용되는 방법으로는 entrainer(co-solvent 또는 modifier 라고도 함)를 사용하는 방법이다. 초임계유체는 그 한정된 선택성 때문에 약간의 극성을 갖는 물질인 경우에는 용해도가 매우낮다. 따라서 이러한 한정된 극성의 문제점을 극복하기 위해 극성을 나타내는 극성용매를 첨가하여 초임계유체의 극성을 변화시키는 방법인데 이러한 방법은 추출분리후 용매가 잔존하는 문제점과 추출 시스템에서 초임계유체와 entrainer를 일정하게 유지하기가 어렵다는 문제점이 있다. 이외에 silica gel이나 $AgNO_3$가 도포된 silical gel등의 칼람 충진물을 블럭에 채워서 chromatorgraphy효과를 나타나게하는 경우도 있다.

이상의 추출 분리기술 이외에 초임계상에서의 효소반응에 관한 연구분야도 크게 관심을 끌고 있으며(주로 lipase나 cholesterol oxidase같은 비수계상태의 효소반응) blood powder를 살균하는 경우

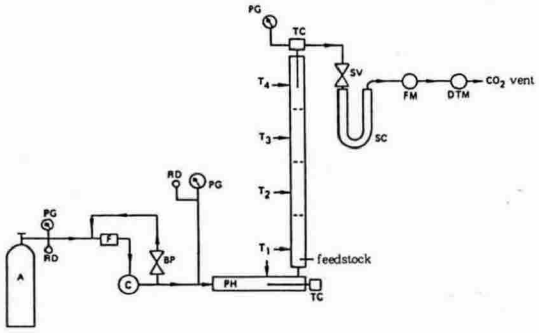


Figure 7. Supercritical CO_2 apparatus designed for the fractionation of Menhaden oil esters.

에도 그 가능성을 보여 주고 있다.

이와 같이 초임계기술은 앞으로도 추출분리분야 이외에 많은 분야에서 이용 가능성이 무한할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Mark A. McHuge and Val J. Krukonis. (1993) Supercritical Fluid Extraction : Principle and Practice. 2ND Edition., Butterworth-Heinemann press.
2. Milton L. Lee and Karin E. Markides. (1990) Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction., Chromatography Conference, Inc.
3. W. B. Nilsson, E. J. Gauglitz Jr., J. K. Hudson, V. F. Stout and J. Spinelli. (1988) *J. Am Oil Chem. Soc.* **65** : 109－117
4. David S. Gardner. (1982) *Chemistry and Industry* **19** : 402－410
5. J. P. Friedrich, G. R. List and A. J. Heakin (1982) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** : 288－293
6. D. F. Williams (1981) *Chemical Engineering Science* **36** : 1769－1788
7. Rudiger Vollbrecht (1982) *Chemistry and Industry* **19** : 397－403