

## D2EHPA를 담체로 사용한 유화액막에 의한 아미노산 농축의 연속 공정개발

홍성안 · 최형준 · 남석우

한국과학기술연구원 에너지·반응공정연구실  
(1992년 9월 16일 접수, 1993년 1월 13일 채택)

## Continuous Process Development of Amino Acid Concentration by Liquid Emulsion Membrane Technique with a Cationic Extractant

Seong-Ahn Hong, Hyung-Joon Choi and Suk Woo Nam

Energy and Reaction Engineering Lab., Korea Institute of Science and Technology,  
Cheongryang P. O. Box 131, Seoul, Korea

(Received 16 September 1992; accepted 13 January 1993)

### 요 약

D2EHPA를 담체로 사용한 양이온 형태의 아미노산 농축공정을 개발하였으며 아미노산의 회수율, 농축도, 액막의 안정성 등을 고려하여 조업조건을 최적화하였다. 개발된 공정을 사용하여 초기농도 3.6%의 발효액을 17% 이상까지 농축하였으며 전기적 해유화 공정에 의하여 해유화된 액막상의 재사용이 가능하였다. 또한 폐액으로 배출되는 발효액의 농도를 0.15%까지 줄이는 단순 연속 공정을 제안하였다.

**Abstract**—A continuous process of amino acid concentration by liquid emulsion membrane with a cationic extractant, D2EHPA, was developed and optimized with respect to the yield of amino acid, the degree of concentration, and membrane stability. Liquid emulsion membrane obtained from the demulsification of the emulsion could be reused without any problem. It was possible to concentrate the fermentation broth of initial concentration of 3.6% up to 17%. A simple and continuous process was proposed to reduce the amino acid concentration of fermentation broth down to 0.15%.

### 1. 서 론

액막에 의한 분리기술은 상변화없이 물질을 분리, 농축 혹은 제거할 수 있는 에너지 절약형 고도 분리기술로 1960년대 후반 Li[1]에 의해 제안된 이래 많은 연구가 수행되어 오고 있으며, 1980년대 후반 오스트리아에서 상업적 규모의 폐수처리 공장이 건설되어 운전됨으로써 이 분야의 획기적 전환점을 마련하였다. 액막에 의한 분리기술의 응용가능 분야는 금속분리, 폐수처리, 가스

분리, 탄화수소분리 등 매우 광범위하며 기초 및 응용 기술의 공업화를 위한 실용화 연구가 활발히 진행되고 있다.

유화액막을 이용한 아미노산 분리, 농축공정은 Thien 등[2-5]에 의해 제안되었다. Thien은 L-phenylalanine 수용액을 Aliquat 336 담체를 사용하여 초기농도의 3배 까지 농축시킴으로써 유화액막에 의한 아미노산 농축, 분리의 가능성을 입증하였다. 그러나 Thien 등이 제시한 아미노산 농축공정은 아미노산을 음이온 상태로 농축하

Table 1. Typical condition of experiments

Internal phase	: $H_2SO_4$ 1.5 M	
Membrane phase	: S-60NR	75 wt%
	Paranox 100	5 wt%
	D2EHPA	20 wt%
External phase	: L-phe 35 g/L	
	pH=2.5(with $H_2SO_4$ )	
W/O ratio	: 7/10	
(W/O)/W ratio	: 1/4	
Temperature	: 25°C	
Stirring speed	: 300 rpm	

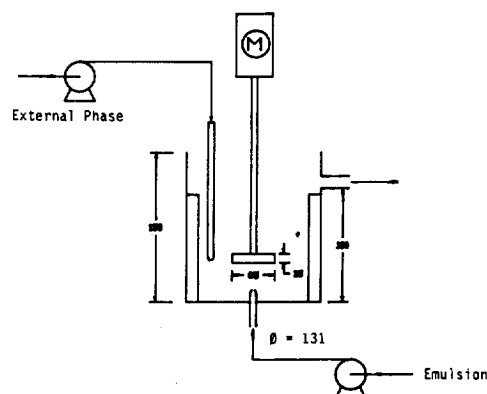
는 공정으로 대향 이온인  $Cl^-$  이온의 축적 때문에 연속 공정의 개발에는 한계가 있음이 지적되었다[6, 7]. 이에 흥 등[6-9]은 담체로 D2EHPA를 사용하여 발효액 중의 L-phenylalanine을 양이온 상태로 농축하는 방안을 제시하고, 그 결과 담체로 D2EHPA를 사용할 경우 Aliquot 336을 담체로 하여 L-phenylalanine을 음이온 상태로 농축시킬 경우에 비하여 농축효율도 크고 아울러 실용화 가능성이 훨씬 크다는 점을 확인하였다.

현재 아미노산을 정제, 농축하는 방법으로 가장 많이 사용되는 이온교환법은 이온교환 수지를 이용하여 아미노산을 흡착, 분리하는 것으로 공정효율이 낮아 에너지 소비가 크고 다량의 용리액 사용에 따른 폐수처리 문제, 수지탑 운전에 따른 가스발생 등으로 제반 환경, 공해 문제가 심각하여 새로운 대체 공정 개발을 필요로 하고 있다. 본 연구는 흥 등에 의하여 제시된 농축 공정을 토대로 발효액으로부터 특정 아미노산을 유화액막 추출법에 의하여 선택적으로 추출, 농축하여 회수하는 새로운 대체 공정을 개발한 것으로서 위에 언급한 기존 공정의 모든 문제점을 해결할 수 있었다.

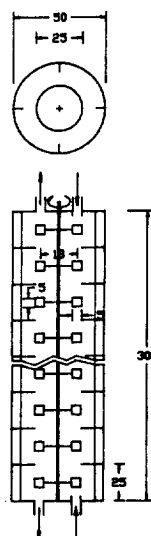
## 2. 실험

액막상은 Table 1에 나타낸 물질 및 조성을 사용하여 제조하였다. 유기용매로 쌍용정유에서 생산하는 윤활기유(S-60NR)를 사용하였고, 담체로 일반적인 금속추출제인 di-2-ethylhexylphosphoric acid(D2EHPA)를, 계면활성제로 Exxon사의 Paranox 100을 사용하였다. 내부수용액상은 1.5 M의 황산수용액을 사용하였다. 외부수용액상으로 사용되는 L-phenylalanine 수용액은 실험실에서 제조한 시약급 수용액과 (주)미원에서 제공한 발효액을 적절한 전처리를 한 후 사용하였다.

유화액막에 의한 아미노산 농축 실험은 추출조, 향류식 추출조(countercurrent contactor) 및 다단식 혼합침강조(mixer-settler) 등 3가지 추출장치를 사용하여 수



(a) Mixer-settler



(b) Countercurrent contactor

Fig. 1. Schematic diagram of extractors.

(a) Mixer-settler, (b) Countercurrent contactor

행되었다(Fig. 1참조). 에멀전(W/O, water in oil)은 액막상에 추출상인 내부수용액상을 서서히 가하면서 homogenizer로 강하게 교반하여 적절한 안정도를 지니도록 제조하였다. 제조된 에멀전속에 포함된 액적의 크기는 원심식 입도측정기에 의하여 측정된 결과 0.4-1.5  $\mu m$  정도였다. 추출실험은 제조된 에멀전을 분리될 L-phenylalanine 수용액(외부수용액상) 또는 발효액이 들어있는 회분식 혹은 연속식 추출조에 공급하면서 서서히 교반하여 W/O/W 복합에멀전이 되도록 함으로써 수행되었다. 반응 시작후 일정간격으로 외부수용액상을 취하여 Novapak C18 컬럼이 부착된 액체크로마토그래피를 이용하여 L-phenylalanine의 농도를 측정하였으며 수용액

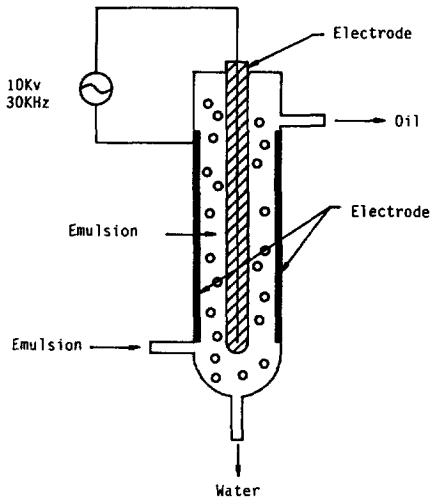


Fig. 2. Schematic diagram of demulsifier.

의 pH도 측정하였다. 채워진 에멀전상을 Fig. 2와 같은 전기적 해유화 장치에서 해유화시켜 내부수용액상과 액막상을 분리하고 내부수용액상에 농축된 L-phenylalanine의 농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 회분식 추출조에 의한 농축

Fig. 3은 Table 1에 정리된 실험조건하에서의 실험결과로서 외부수용액상 L-phenylalanine 농도 변화 및 내부수용액상 L-phenylalanine 농도 변화를 실험 경과 시간의 함수로 도시한 것이다. Table 1에 정리된 실험조건은 아미노산의 농축효율 및 액막의 안정성 등을 고려하여 홍 등[7, 8]에 의하여 얻어진 최적 조건이다. 외부수용액상의 L-phenylalanine 농도는 실험시작 초기에 급격히 감소하며 10분이 경과한 후 거의 일정값에 도달하였다가 실험 경과 시간 40분 후에는 약간 증가하였다. 실험초기 급격한 L-phenylalanine 농도는 실험시작 초기에 급격히 감소하며 10분이 경과한 후 거의 일정값에 도달하였다가 실험 경과 시간 40분 후에는 약간 증가하였다. 실험초기 급격한 L-phenylalanine의 농축 감소는 외부 수용액상의 L-phenylalanine이 실험시작후 매우 빠른 속도로 내부수용액상으로 이동되었음을 의미하며 10분 경과 후 농도변화가 거의 없어지는 현상은 물질이동의 추진력(driving force) 감소로 설명이 가능하다. L-phenylalanine 이동의 추진력은 내부수용액상과 외부수용액상간의 수소이온 농도차인데(Fig. 4 참조) 물질이동이 진행됨에 따라 추진력이 감소되어 외부수용액상의 용질 농도는 더 이상 감소되지 않았다. 40분 경과 후의

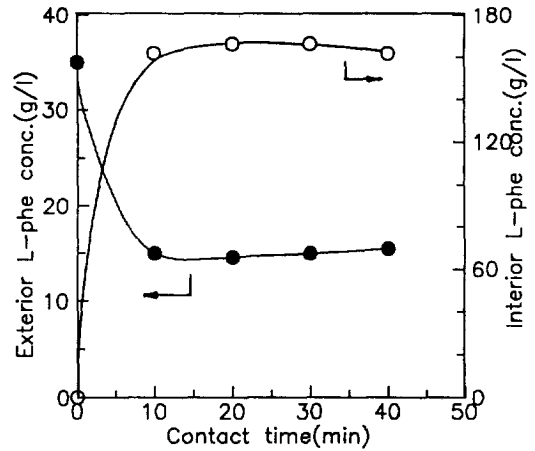


Fig. 3. Typical result of L-phenylalanine concentration using batch extractor.

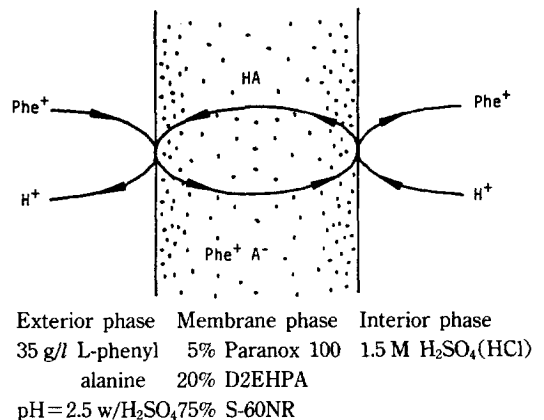


Fig. 4. L-phenylalanine transport as a cationic form.

용질의 농도가 10분 경과 후의 농도보다 약간 증가하는 현상은 액막의 파괴로 인하여 내부수용액상에 농축된 용질이 유출되거나 내부수용액상의 팽윤현상 때문이다. 그러나 추적자(tracer)를 이용한 막파괴량 측정실험에 의하면 실험시작 40분 까지의 막파괴는 1.7% 이하로 매우 작았다.

한편 Fig. 3에서 내부수용액상 L-phenylalanine 농도는 초기 0에서 실험시작 10분 후 165 g/l까지 급격히 증가하고 그 이후 서서히 증가하다가 40분 경과시 약간 감소하는 경향을 보였다. 내부수용액상의 L-phenylalanine 농도가 초기에 급격히 증가되는 현상은 앞에 언급한 바와 같이 외부수용액상의 L-phenylalanine 내부수용액상으로 빠르게 이동되는 사실로 설명 가능하다. 내부수용액상의 L-phenylalanine 농도가 경과 시간에 따라 증가

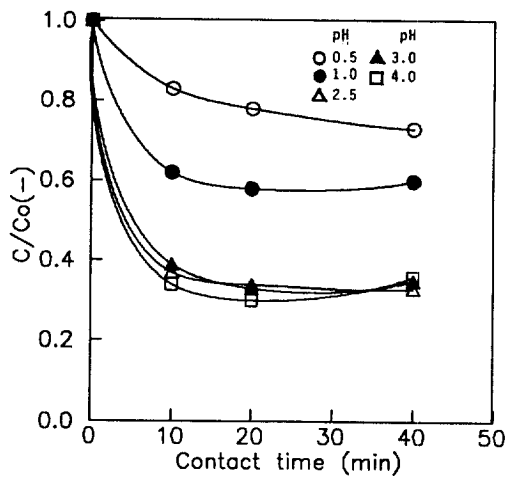
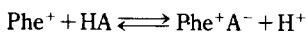


Fig. 5. Effect of pH in the external phase on extraction performance.

했다 감소하는 이유는 내부수용액상과 외부수용액상간의 삼투압차에 의하여 발생하는(Fig. 4 참조) 내부수용액상의 팽윤때문이다. 삼투압은 외부수용액상의 L-phenylalanine 농도가 0.2 M 정도인데 반하여 내부수용액상의 황산농도는 1.5 M로서 양상간에 큰 이온 농도차가 존재하기 때문에 발생하며 물이 유기용매인 액막상을 통과하는 투과기구에 대해서는 Itoh 등[5]에 의하여 규명된 바 있다.

이와 같이 액막상의 파괴 및 내부수용액상의 팽윤은 아미노산 농축 효율을 저하시키는 요인으로 작용할 뿐 아니라 궁극적으로 액막의 안정성에 영향을 주기 때문에 안정된 액막을 제조하고 조업 변수를 최적화하여 문제를 해결해야 함을 알 수 있고 내부수용액상에 농축된 용질의 농도 및 외부수용액상의 농도변화를 고려한 최적 접촉시간은 10-20분임을 알 수 있다.

Fig. 5는 외부수용액상의 초기 pH 변화에 따른 무차원 L-phenylalanine 농도(일정시간 경과후의 농도/초기농도)를 경과 시간의 함수로 도시한 것이다. 경과 시간 10분 후의 L-phenylalanine의 농도를 살펴보면 pH=0.5일 때 초기농도의 75% 수준으로 감소되었으며, pH가 2.5로 증가하면 초기농도의 30% 수준으로 감소되었음을 볼 수 있다. pH가 0.5인 경우가 추출효율이 낮은 것은 외부수용액상과 액막상의 계면에서 일어나는 다음과 같은 반응에서 L-phenylalanine 추출이 일어나는 정반응속도보다는 추출이 일어나지 않는 역반응 속도가 더 커지기 때문으로 설명가능하다.



한편 pH가 너무 높으면 L-phenylalanine이 양이온으로 존재하기 어려워지기 때문에 L-phenylalanine의 추출효율은 점차 감소하게 되며 이러한 현상은 그림에는 도시되지 않았으나 외부수용액상의 pH가 9보다 높은 경우 추출이 거의 일어나지 않는 사실로 입증되었으며 외부수용액상의 최적 pH는 2.5-4임을 알 수 있다.

Fig. 5에서 pH=2.5인 경우 경과 시간이 증가하여도 추출이 더 진행되지 않고 추출효율이 70%에서 추출 평형에 도달한 것은 외부수용액상의 pH감소 때문이다. Fig. 4에 도시된 바와 같이 L-phenylalanine이 외부수용액상에서 내부수용액상으로 추출될 경우 대향이온인 수소이온은 내부수용액상에서 외부수용액상으로 이동된다. 수소이온의 이동에 의하여 외부수용액상의 pH가 감소되므로(본 실험의 경우 1.7까지 감소되었음.) 앞서 설명된 바와 같이 추출이 더 이상 진행되지 못하고 일정값에서 정지하게 된다. 실제로 외부수용액상의 pH감소는 대향이온인 수소이온의 이동은 물론 막파괴에 의하여도 발생된다. 따라서 추출효율을 증가시키려면 pH를 변화시켜 추출평형을 파괴할 필요가 있다. 이러한 방안으로 외부수용액상에 완충용액을 사용하여 pH변화를 억제하거나 외부수용액상에 알칼리 등 제3의 물질을 첨가하여 pH를 조절하는 방법을 들 수 있다. 홍 등[8,9]은 외부수용액상에 완충용액을 사용한 경우 추출효율이 현저하게 증가됨을 확인하였으며, 이러한 사실은 추출장치의 선정 및 최적화에 L-phenylalanine수용액의 pH조절이 매우 중요함을 의미한다.

### 3-2. 혼합-침강 추출조와 향류식 추출조 비교

유화액막에 의한 L-phenylalanine 농축공정이 실용화되기 위해서는 회분식공정의 기본자료를 토대로 보다 효율이 높은 연속공정이 개발되어야 한다. 유화액막법의 연속공정은 여러 문헌들에 보고되어 있다[10-12]. 특히 탄화수소의 분리, 금속이온의 분리 등에 관한 연구가 많이 수행되었으며, 이미 언급된 바와 같이 액막을 이용한 금속이온 추출의 경우 상업화 공정 직전에까지 이르러 있다. 일반적인 액-액 추출의 경우와 마찬가지로 유화액막에 의한 아미노산 추출의 연속공정도 향류식 추출조(countercurrent contactor)와 혼합-침강 추출조(mixer-settler extractor) 두 경우를 선정하여 각각의 장단점을 비교하였다.

Fig. 6(a)는 3개의 혼합-침강조를 직렬로 연결하여 유화액막법으로 L-phenylalanine을 추출한 실험결과로 침강조를 떠나는 추출액 중의 L-phenylalanine 농도를 침강조의 위치에 따라 도시한 것이다. 첫 번째 추출조에 3.1%의 수용액이 도입되어 3번째 추출조를 떠날 때 0.7% 용액으로 배출됨으로써 도입된 용질의 77.4%가 추출되

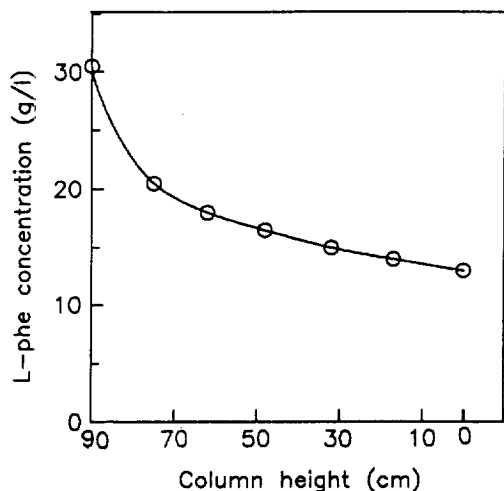
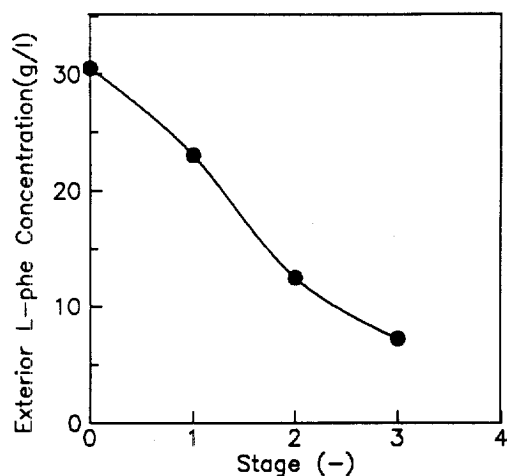


Fig. 6. Typical result of L-phenylalanine concentration.

(a) by mixer/settler, (b) by countercurrent contactor

있음을 볼 수 있다. Fig. 6(b)는 Fig. 1에 도시된 향류식 추출조를 사용하여 실험한 결과로 추출조 입구, 출구 및 추출조 중간 부분에서의 수용액 중의 L-phenylalanine 농도를 추출조 높이에 따라 도시한 것이다. 실험조건 중 추출액상과 에멀전상의 비는 혼합-침강조의 경우와 동일하고 기타의 조건은 예비실험을 통하여 선정된 최적 실험조건이다. Fig. 6(b)를 살펴보면 3.1% 수용액이 추출조에 도입되어 추출조를 떠날 때 1.3% 용액으로 변화됨으로써 58%의 용질이 추출되었음을 알 수 있다. 탑 높이에 따른 추출정도를 살펴보면 추출조 상부, 즉 용액 입구 근처에서 추출이 급격히 일어나 농도곡선이 급격하게 변화하며, 입구에서 멀어질수록 추출 속도가 현저히

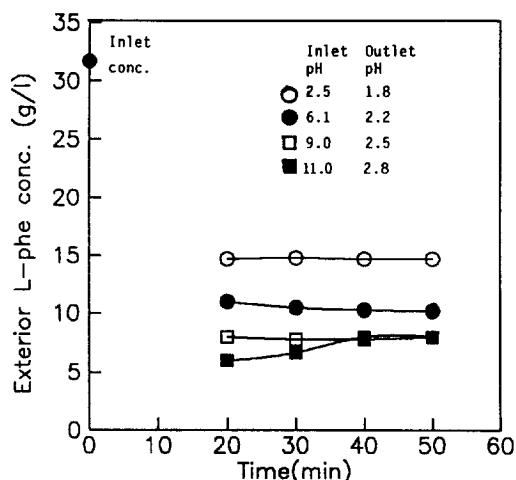


Fig. 7. Effect of inlet pH in the external phase on extraction performance.

감소되어 추출조 바닥 근처에서는 용질농도 변화가 거의 없음을 볼 수 있다. 추출이 58% 진행되어 혼합-침강조를 3개 연결한 경우인 77% 보다 현저히 낮은 값을 보였으며, 향류식 추출조의 장점인 향류식 접촉에 의한 추진력의 극대화 현상이 전혀 나타나지 않았다. 그 이유는 외부 수용액상의 pH변화로 설명이 가능하다. 앞서 설명된 바와 같이 외부수용액상의 pH는 2.5-4.0 사이에서 유지되는 것이 추출속도면에서 가장 유리하다. 향류식 추출조의 경우 추출조 상부에서 추출이 급격히 진행되어 외부수용액상의 pH가 빠르게 낮아지며, 따라서 추출조 하부에서는 외부수용액상의 pH가 너무 낮아 추출이 거의 일어나지 않게 된다. 추출속도 감소를 방지하기 위하여 추출조 중간에 알칼리 수용액을 주입하는 방안이 시도되었으나 막과피 현상이 심하게 일어남이 관찰되었다. 향류식 추출조에 의한 연속공정개발의 또 다른 문제점은 외부수용액과 에멀전과의 비중차이가 크지 않아 탑하부에서 탑상부로 올라가는 에멀전이 탑 내부에 쉽게 정제되는 현상이다. 이상의 예비 실험결과로부터 유화액막에 의한 아미노산 추출공정으로 향류식 추출조 보다는 혼합-침강조를 직렬로 연결하는 방법을 선정하였다.

### 3-3. 혼합-침강조 연속공정에 의한 L-phenylalanine의 농축

#### 3-3-1. 외부수용액상 입구 pH의 영향

외부수용액상의 pH가 L-phenylalanine 추출속도에 영향을 미친다는 사실은 이미 언급된 바와 같다. 혼합추출조의 경우 mixer 내의 외부수용액상 pH는 mixer 출

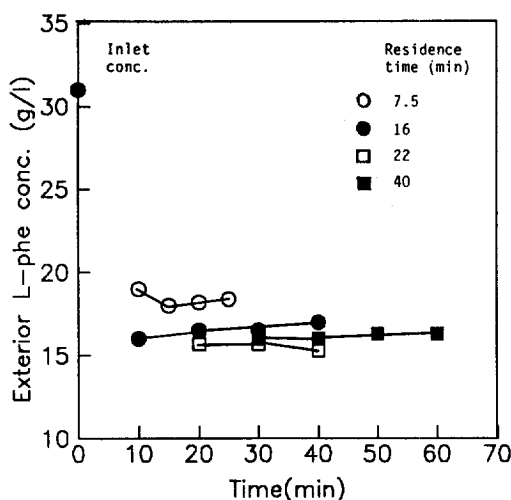


Fig. 8. Effect of mean residence time on extraction performance.

구에서의 외부수용액상 pH와 동일하기 때문에 mixer 입구로 들어가는 수용액의 pH를 최적화함으로써 mixer 내의 외부수용액상 pH를 최적으로 유지할 수 있다. Fig. 7은 정상상태하에서 추출조에 도입되는 외부수용액상의 pH 변화에 따른 출구 L-phenylalanine 농도 변화를 경과 시간의 함수로 도시한 것이다. 추출조에 도입되는 외부수용액상의 pH가 2.5인 경우 배출되는 외부수용액상의 pH는 막파괴 및 L-phenylalanine 수송의 영향으로 1.8로 감소되었다. 즉 회분식 추출조 실험에서 확인된 최적 pH 조건인 2.5-3.0보다 낮은 값으로 배출되었음을 알 수 있다. 따라서 추출조 내의 pH가 너무 낮아 추출효율이 떨어진 것이다. 반면 추출조에 도입되는 외부수용액상의 pH를 9-11로 높여주면 배출되는 외부수용액상의 pH가 2.5-2.8로 유지되어 추출이 보다 잘 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 추출조에 도입되는 외부수용액상의 pH를 9-11로 유지할 경우 막파괴 현상이 관찰되어 액막의 안정성에 영향을 주는 것으로 확인되었으며 그림에 도시된 바와 같이 입구 pH가 11인 경우 막파괴로 인하여 추출조에서 배출되는 외부수용액상의 L-phenylalanine 농도가 추출 경과 시간이 증가함에 따라 오히려 증가하였다.

이상의 결과를 종합하면, 추출효율을 최대로 유지하기 위해서는 추출조 내의 외부수용액상 pH가 최적으로 조절되어야 하며 이는 추출조에 도입되는 수용액상의 pH를 적절히 조절함으로써 가능하고 외부수용액상 입구 pH는 6 근처가 가장 적당한 것으로 보인다. 추출조를 직렬로 여러 개 연결할 경우에는 각 침강조(settler)를 떠나는 수용액상의 pH를 적절히 조절함으로써 추출효

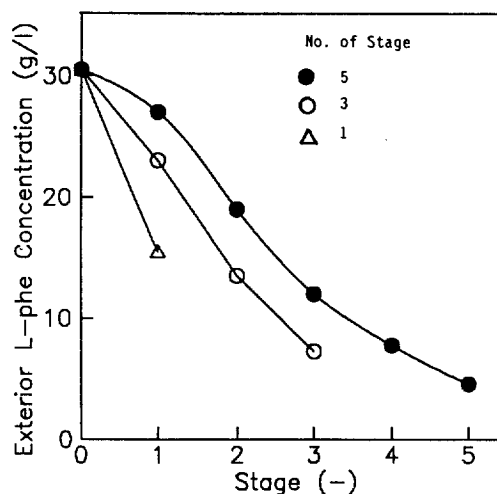


Fig. 9. Effect of number of mixer/settler on extraction performance.

율을 최대로 유지할 수 있다.

### 3-3-2. 체류시간의 영향

Mixer를 통과하는 L-phenylalanine 수용액의 체류시간은 추출효율 및 내부수용액상에 농축된 L-phenylalanine의 농도에 큰 영향을 미치므로 매우 중요하다. Mixer-settler의 최적 체류시간은 회분식 실험에서의 최적 접촉시간 데이터로부터 유추할 수 있다. Fig. 8에 도시된 바와 같이 mixer의 최적 체류시간은 회분식 추출조의 경우와 비슷한 영역인 10-20분 정도였다. 체류시간이 길어질 경우 내부수용액상의 팽윤이 급격히 증가되어 내부수용액상에 농축된 L-phenylalanine의 농도가 낮아지고 막파괴 현상 또한 급격히 증가됨이 관찰되었다. 침강조(settler)에서의 외부수용액상 및 에멀전상의 체류시간은 두 상이 완전히 분리되는 조건하에서 가급적 짧게 유지하는 것이 팽윤을 낮추는 면에서 바람직하다. 본 실험조건의 경우 침강조의 체류시간이 추출조의 체류시간과 비슷하도록 하였다.

### 3-3-3. 다단추출

혼합-침강조의 연결개수에 따른 추출 효율변화를 실험하였다. 2-4개의 혼합-침강조를 직렬로 연결하여 추출 실험을 실시하였는데, 이는 일정농도를 가진 L-phenylalanine 수용액을 원하는 수준, 즉 폐액으로 버릴 수 있는 수준까지 추출하려면 몇 개의 추출조가 필요한지를 예측하기 위한 것이다. 최적 추출단수는 실험조건에 따라 달라지므로 여기서는 추출조 수의 변화에 따라 발생하는 현상만을 고찰하였다.

Fig. 9는 추출조-침강조 연결개수에 따른 추출조 효율변화를 도시한 것으로 각 추출조를 떠나는 외부수용액

상의 용질농도를 추출조 위치에 따라 도시한 것이다. 이때 추출조에 도입되는 외부수용액상 중의 L-phenylalanine 농도는 pH=6에서 L-phenylalanine의 용해도를 고려하여 3.1%로 유지하였으며 각 침강조를 떠나는 외부수용액상의 pH는 NaOH 수용액을 사용하여 pH=6으로 조절하였다. 추출조 갯수가 늘어날수록 최종 추출조를 떠나는 외부수용액상 용질의 농도는 예상되었던 바와 같이 감소하였음을 알 수 있다. 이와 같은 사실을 볼 때 추출조 수를 변화시킴으로써 최종 추출조를 떠나는 외부수용액상 중의 용질의 농도를 원하는 수준까지 낮출 수 있음을 알 수 있다.

한 가지 유의해야 할 사실은 추출조의 수가 늘어남에 따라 추출조에서의 에멀전 체류시간이 증가되어 막의 안정성이 저하될 수 있다는 사실이다. 4개의 추출조를 사용한 경우 추출조 1개당 체류시간이 20분이므로 추출조에 에멀전이 체류하는 시간이 80분에 달하고 settler에 체류하는 시간까지 고려할 경우 총 체류시간이 약 3시간에 달하여 막파괴가 일어나며 팽윤현상이 매우 심해질 수 있다. 그림에는 도시되지 않았으나 추출조 갯수가 증가하면 팽윤의 증가로 내부수용액상에 농축된 용질의 농도가 급격히 낮아짐이 실험으로 확인되었다. 따라서 추출조 수를 증가시킬 경우 체류시간을 줄인다든지, 보다 안정한 에멀전을 만드는 등 막파괴와 팽윤을 줄일 수 있는 방안이 고려되어야 한다.

### 3-4. 발효액으로부터의 L-phenylalanine 추출

#### 3-4-1. 시약급 아미노산과의 비교

시약급 L-phenylalanine을 사용한 실험결과를 토대로 실제 공장에서 생산되는 발효액의 농축에 유화액막법의 적용 가능성이 조사되었다. 발효액 중에는 L-phenylalanine 뿐 아니라 불순물이 다량 함유되어 있어 이를 그대로 유화액막 공정에 적용할 경우 액막이 매우 불안정해진다. 따라서 균주제거 등 불순물 제거를 위한 전처리 공정이 반드시 필요하다. 본 연구의 경우에도 불순물 제거가 액막공정의 적용에 매우 중요한 절차임이 확인되었으며 실험에 사용된 발효액은 모두 적절한 불순물 제거 공정을 거친 후 사용되었다.

발효액을 외부수용액상으로 하고 1개의 혼합-침강조를 사용한 예비 추출 실험결과에 의하면 실험변수들이 추출에 미치는 영향이 시약급 L-phenylalanine의 경우와 거의 비슷하였으므로 그 결과만 요약하면 다음과 같다: (1) 발효액의 최적 초기 pH는 4.0-6.0이다. (2) 외부수용액상 및 에멀전상의 최적 체류시간은 10-20분이다. (3) 발효액/에멀전상의 비는 L-phenylalanine의 농축도, 장치비 등을 고려하여 최적화되어야 한다.

#### 3-4-2. 추출단수의 결정

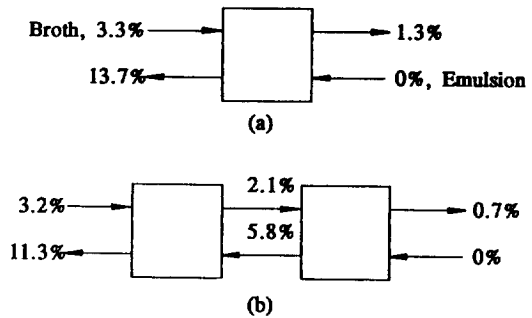


Fig. 10. Multistage extraction of fermentation broth.

유화액막에 의한 발효액으로부터의 L-phenylalanine 추출공정은 통상의 액-액 추출공정과 달리 열역학적 데이터로부터 추출조 수를 유추하기는 어렵다. 그 이유는 내부수용액상의 수소이온 농도 및 L-phenylalanine 농도가 액막파괴 및 팽윤 등의 액막 안정성 등에 영향을 받으며 외부수용액상의 pH도 추출 정도 및 막파괴량에 영향을 받기 때문이다. 또한 이들 변수들 각각이 서로에 영향을 미치기 때문에 이와 같은 실험변수들의 영향이 정확히 정의되고 규명되지 않은 상태에서는 이론적으로 추출단수를 구하기 어렵다. 이같은 측면에서 최적 추출단수는 실험에 의하여 경험적으로 결정될 수밖에 없다.

Fig. 10은 추출조 1개 및 2개를 사용했을 때 추출조 입구 및 출구에서 측정된 L-phenylalanine 농도를 도시한 것이다. 추출조 1개를 사용한 경우 3.3% 용액이 1.3% 용액으로 추출되며, 내부수용액상에는 용질이 13.7%로 농축되었다. 추출조를 2개 사용한 경우 3.2% 용액이 0.7% 용액으로 추출되었으며 내부수용액상에는 용질이 11.3%로 농축되었다. 이 실험으로부터 유추되는 사실은 추출조 갯수가 늘어나면 예상할 수 있는 바와 같이 추출정도가 증가하여 배출되는 발효액 중의 용질의 농도가 낮아진다는 것이다. 그러나 추출조를 떠나는 내부수용액상에 농축된 용질의 농도는 팽윤 등에 의하여 외부수용액상으로부터 이동된 물에 희석되어 오히려 감소한다. 이상의 결과에서 내부수용액상에 농축된 용질의 회수가 목적인 경우 추출조 수는 내부수용액상의 용질의 농도 및 배출되는 발효액 중의 용질의 농도를 고려하여 최적화되어야 함을 알 수 있다.

#### 3-4-3. 발효액의 농축도

내부수용액상에 농축된 용질의 농도는 추출조에 도입되는 발효액에 포함된 용질의 농도에 따라 변화한다. 발효액의 초기농도가 3.6%이며 발효액/에멀전 비가 4/1인 경우(Fig. 11(a)) 최종 추출조를 떠나는 내부수용액상에 포함된 용질의 농도는 16.7%이며 추출조에서 배출되는 배출액 중의 용질의 농도는 1.5%였다. 이를 초

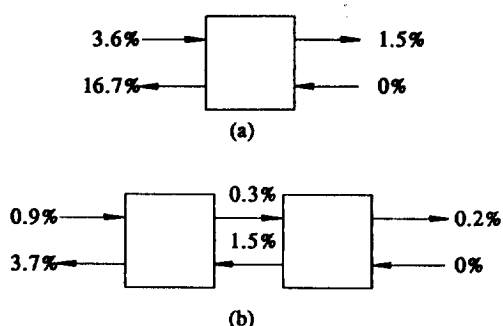


Fig. 11. Effect of initial concentration of fermentation broth on the degree of concentration.

기농도가 3.3%이며 발효액/에멀전 비가 3/1인 Fig. 10 (a)의 내부수용액상의 농도 13.7%와 비교해 보면 내부 수용액상의 농축도가 증가하였다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 쉽게 예상 가능한 것이지만 이같은 사실로부터 발효액의 경우도 시약급 수용액의 경우와 마찬가지로 L-phenylalanine을 원하는 수준까지 농축 가능하다는 사실을 알 수 있는 동시에, 농축된 용질만이 목적인 경우 실험조건을 조절함으로써 농축도의 조절이 가능함을 알 수 있다. 하지만 이 경우 배출되는 발효액 중의 용질의 농도도 증가하므로 최적조건이 구해져야 한다.

#### 3-4-4. 발효액 초기농도

Fig. 11(b)는 다음절에서 제시될 추출공정을 모사하기 위하여 발효액 중의 용질의 농도를 희석하여 추출실험한 결과이다. 0.9% 발효액이 추출조에 도입될 경우 2개의 추출조를 거치면서 0.2%까지 추출되며, 이 때 내부수용액상의 용질은 3.7%까지 농축되었다. 이 실험결과를 볼 때 0.9% 정도의 농도를 가진 발효액이 추출조에 도입되면 2개 정도의 추출조를 사용함으로써 용질의 농도를 폐액수준인 0.2% 수준까지 낮출 수 있음을 알 수 있다. 한편 내부수용액상에 농축된 용질의 농도는 그림에 도시된 바와 같이 3.7%로 Fig. 11(a)의 발효액의 초기 농도와 유사함을 알 수 있다.

#### 3-4-5. 액막상의 재사용

액막법이 실용화될 경우 액막상은 회수되어 재사용되어야 한다. 액막상으로 사용되는 담체, 계면활성제, 막강화제 등은 대부분 고가로서 이를 회수하여 재사용함으로써 공정단가를 낮출 수 있기 때문이다. Fig. 12는 추출에 사용된 액막상을 Fig. 12에 도시된 전기적 해유화 장치에서 해유화한 후 특별한 전처리를 거치지 않고 추출에 재사용한 실험결과로서 새로운 액막상과 재사용된 액막상의 경우에 대하여 외부수용액상 L-phenylalanine 농도를 접촉시간의 함수로 도시한 것이다. 첫 번째 실험

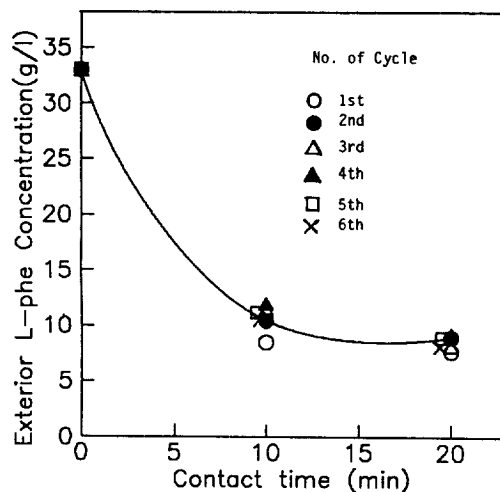


Fig. 12. Possibility of membrane reuse.

험인 경우와 6번째 실험인 경우의 경과 시간에 따른 무차원 L-phenylalanine 농도변화 곡선의 형태가 거의 비슷한 것을 볼 수 있다. 이와 같은 사실을 볼 때 한번 사용한 액막상을 전기적 해유화에 의하여 회수할 수 있으며 회수된 액막상을 재사용하여도 추출성능의 차이는 없는 것을 알 수 있다. 반복 사용 횟수의 증가에 의한 액막상의 성질변화는 Fig. 12에서와 같이 적어도 6회 반복사용시까지는 관찰되지 않았다. 이러한 사실은 전기적 해유화법에 의하여 해유화된 액막상의 재사용에 전혀 문제가 없음을 의미한다. 반복사용 횟수가 더욱 증가하면 액막상 구성성분들의 부분적 손실로 인한 성능저하 현상이 발생될 가능성도 배제할 수 없으나 이러한 문제는 좀더 실험이 필요하다.

#### 3-5. 발효액으로부터 L-phenylalanine의 연속추출 공정

지금까지의 시약급 수용액과 발효액을 사용한 기초 및 단위공정실험결과로부터 유화액막에 의한 발효액으로부터의 L-phenylalanine 연속추출공정이 제안되었다.

Fig. 13에 도시된 바와 같이 L-phenylalanine 추출공정은 2단계로 구성되었다. 1단계 공정은 L-phenylalanine의 농축도를 고려하여 mixer-settler 1개가 사용되며, 1단계 추출공정에서 배출되는 발효액은 3개의 mixer-settler가 직렬로 설치된 2단계 추출공정을 거치면서 새로운 에멀전에 의하여 재추출되도록 고안되었다. 발효조에서 공급되는 발효액은 균체 등을 분리하기 위하여 전처리 공정을 거치며, 전처리가 완료된 발효액은 recycle된 내부 수용액상과 혼합된 후 pH=4로 조절되어 1단계 추출공정에 보내진다. 1단계 추출공정에서 발효액은 에멀전과



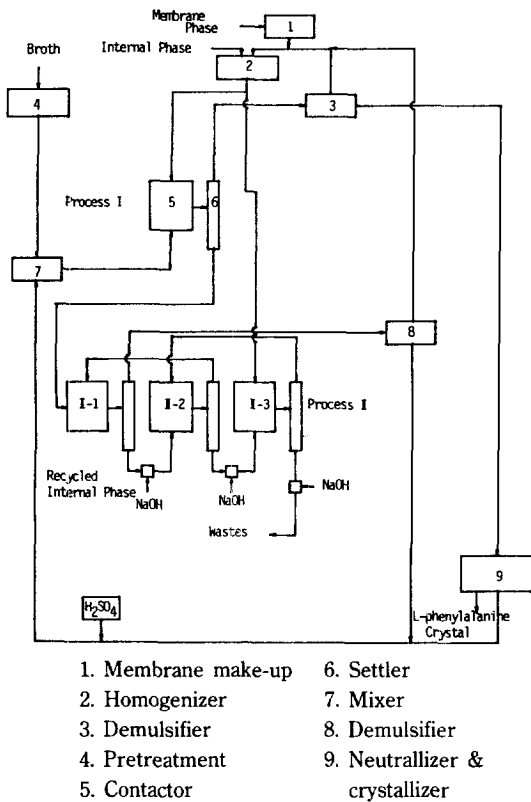


Fig. 13. L-phenylalanine recovery process from fermentation broth by multistage mixer/settler.

함께 추출조에 공급되며, 에멀전과 발효액이 접촉하면서 발효액 중의 L-phenylalanine이 에멀전상으로 추출된다. 추출이 완료된 발효액과 에멀전은 settler에 보내져 비중차에 의하여 두 상이 분리된다. 분리된 발효액은 최종 settler로부터 두 번째 추출공정으로 이동되며, L-phenylalanine의 농도가 원하는 수준으로 떨어질 때까지 추출된다. Settler 상부로 배출되는 에멀전상은 내부에 농축된 L-phenylalanine을 회수하기 위하여 해유화 장치에서 해유화되며, 비중차에 의하여 액막상과 내부수용액상이 분리되어 액막상은 재사용되기 위하여 recycle되고, 내부수용액상은 crystallizer로 보내진다. Crystallizer에서는 내부수용액상에 농축된 L-phenylalanine을 pH 조절에 의하여 회수하며, 회수 후 L-phenylalanine이 일정량 포함된 내부수용액상은 recycle된다.

2단계 추출조는 1단계 추출조에서 배출되는 발효액의 L-phenylalanine 농도를 기준치 이하로 추출하기 위하여 설치되었다. 1단계 추출공정에서 배출된 발효액은 좌측으로부터 첫 번째 추출조(II-1 추출조)에 공급되며, 새로운 에멀전이 우측으로부터 첫 번째 추출조(II-3)에

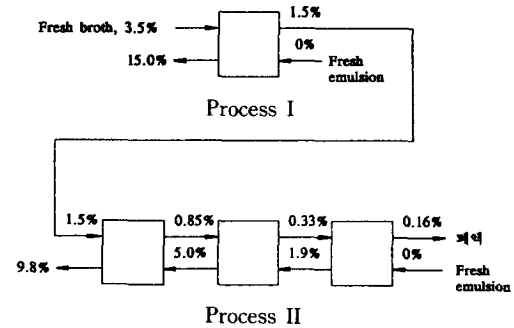


Fig. 14. Experimental result obtained from the process proposed in Fig. 13.

공급되어 향류로 접촉되도록 하였다. 각 settler를 떠나는 발효액은 pH가 적절히 조절된 후 다음 추출조에 보내지며 II-3 settler에서 배출된 발효액은 폐액으로 하수처리장으로 보내진다. II-1 settler에서 배출된 에멀전은 해유화기에 보내져 해유화되며 해유화후 분리된 내부수용액상은 1단계 추출조에 보내진다.

이상의 공정을 이용하여 발효액으로부터 L-phenylalanine 추출을 실험한 결과 Fig. 14와 같은 결과를 얻었다. 3.5% L-phenylalanine이 함유된 발효액이 추출공정 I을 거치면서 1.5%로 추출되었고 다시 추출공정 II를 거치면서 0.2% 이하까지 추출되어 폐액으로 배출되었다. 이때 내부수용액상에 농축된 L-phenylalanine의 농도는 15%였다.

#### 4. 결 론

(1) D2EHPA를 담체로 사용한 아미노산의 양이온 형태로의 농축공정을 개발하였으며 아미노산의 회수율, 농축도, 액막의 안정성 등을 고려하여 액막조성, 외부수상 pH, 내부수상 pH, 체류시간 등의 조업조건을 최적화하였다.

(2) 초기농도 3.5%의 발효액을 15% 이상의 농도로 농축 가능하여 증발에 의한 농축조가 따로 필요하지 않은 신공정을 개발하였다.

(3) 발효액 농도를 0.15% 이하까지 줄일 수 있는 단순 연속공정을 제안하였다.

(4) 전기적 해유화 공정에 의하여 해유화된 액막상의 재사용 가능성이 확인되었다.

이상의 결과를 종합할 때 유화액막법에 의한 아미노산 발효액의 농축공정 개발의 가능성이 확인되었으며 제안된 연속 공정의 상용화를 위해서는 scale-up 검토가 선행되어야 한다.

## 감 사

본 연구는 과학기술처 특별연구사업의 일환으로 (주)미원의 연구비 지원아래 수행된 것입니다. 연구비와 발효액을 공급하여준 (주)미원에 감사드리며, 이 연구의 모든 실험을 훌륭하게 수행하여 준 KIST 허창기씨에게도 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Li, N. N.: U. S. Patent, 3410794, 1968.
2. Thien, M. P., Hatton, T. A. and Wang, D. I. C.: *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 604(1988).
3. Thien, M. P. and Hatton, T. A.: *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 819(1988).
4. Itoh, H., Thien, M. P., Hatton, T. A. and Wang, D. I. C.: *Biotechnol. Bioeng.*, **35**, 853(1990).
5. Itoh, H., Thien, M. P., Hatton, T. A. and Wang, D. I. C.: *J. Mem. Sci.*, **51**, 309(1990).
6. Choi, H. J. and Hong, S. A.: presented at Korea-Japan Separation Tech., Symp., 1990.
7. Hong, S. A., Choi, H. J. and Nam, S. W.: *J. Mem. Sci.*, **70**, 225(1992).
8. 홍성안: "액막을 이용한 분리정제 기술의 실용화를 위한 연구(III)", UCN743(3)-4179-6, 과학기술처, 1990.
9. 홍성안: "아미노산의 신농축 공정개발", BSM421-4398-6, 과학기술처, 1991.
10. Marr, R. and Kopp, A.: *Int. Chem. Eng.*, **22**, 44(1982).
11. Ritcey, G. M. and Abbrook, A. W.: *Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part I, Amsterdam, 1984.
12. Duppert, M., Draxler, J. and Marr, R.: *Sep. Sci. Technol.*, **23**(12 & 13), 1659(1988).