

아민추출제를 이용한 반응추출에서 숙신산의 분리특성

홍연기 · 홍원희[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1999년 6월 2일 접수, 1999년 10월 19일 채택)

Separation Characteristics of Succinic Acid in Reactive Extraction by Using Amine Extractant

Yeon Ki Hong and Won Hi Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 2 June 1999; accepted 19 October 1999)

요 약

최근들어 숙신산은 젓산과 더불어 생분해성 고분자의 원료물질로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 3차 아민을 희석제에 용해시킨 추출제를 이용한 반응추출을 통하여 숙신산을 분리하였다. TPA(Tripropylamine)의 농도, 희석제의 종류 그리고 3차 아민의 사슬길이에 따른 분배계수의 변화를 고찰하였다. 추출능은 희석제의 극성, 유기상에서의 TPA의 농도 그리고 아민의 사슬길이에 따라 증가하였다. 또한 유기상으로 동반 추출되는 물에 의해 숙신산의 용해도가 증가함을 알 수 있었다.

Abstract – Succinic acid has recently been drawing much interest as a raw material for biodegradable polymer. In this study succinic acid was separated by reactive extraction with tertiary amines dissolved in various diluents. Distribution coefficients were determined as the function of TPA(triethylamine) concentrations, diluents, and chain length of tertiary amines. The extraction capacity increased with the polarity of diluents, the concentration of TPA in organic phase and the chain length of amines. Furthermore, the coextracted water into the organic phase enhanced the solubility of succinic acid into organic phase.

Key words: Succinic Acid, Reactive Extraction, Amine, Polarity, Coextracted Water

1. 서 론

숙신산을 비롯한 카르복실산은 고분자, 식품, 제약, 화장품 산업 등에 널리 이용되어 왔다. 최근 생분해성 플라스틱에 대한 관심이 증가하면서 숙신산은 젓산과 더불어 생분해성 플라스틱의 원료물질로서 주목받고 있다. 현재 생분해성 플라스틱의 가격은 기존 플라스틱의 5-10배 정도이므로 적절한 분리/정제 공정의 개발을 통한 생산단가의 절감이 요구된다[1, 2].

숙신산의 제조는 maleic anhydride를 원료물질로 해서 수소첨가 반응과 수화 반응을 통해 생산되는 화학적인 공정에 의해 이루어져왔다. 그러나 최근에는 글루코스와 같은 재생가능한 원료를 이용한 발효공정을 통한 숙신산 생산이 연구되고 있다. Glassener 등은 *Anaerobiosirillum succiniciproducens*를 이용한 발효공정을 통해 숙신산을 제조하였다[3]. 그러나 발효로부터 얻어진 숙신산의 정제는 낮은 증기압 그리고 배지내의 여러 불순물 등으로 인한 어려움을 가지고 있다.

지금까지 발효에 의하여 생산된 숙신산의 정제 방법으로는 여과-침전법, 결정화법, 액-액 추출법 등 여러 가지가 있다. 하지만 이러한 정제 방법은 고분자 합성을 위한 단량체 생산을 위해서는 높은 정제

비용과 더불어 순도가 낮다는 단점을 가지고 있다.

반응 추출은 주로 긴사슬 아민을 이용한 분리방법으로서 아민과 카르복실산과의 복합체를 형성시켜 유기상으로 분리해 내는 방법이다[4]. 이러한 아민을 이용한 추출은 아민의 염기성을 이용한 것으로 산과 반응하여 염을 형성한다는 사실에 근거해서 행해진다. 기존의 산소를 기본으로 하는 알코올계 용매를 이용한 추출과 아민과 같이 질소를 기본으로 한 반응추출의 기본적인 차이는 수용상에서 유기상으로 산이 전달될 때 산의 양성자의 행동이다. 즉, 산소를 기본으로 한 용매에서는 수용상에서의 산의 세기와 유기상에서의 수소결합의 세기가 추출의 척도이지만 아민을 함유한 유기상에서의 추출은 유기산이 더 이상 산으로 취급되어지지 않고 단지 암모늄 염으로 취급된다. 그래서 추출의 척도가 알킬암모늄의 양이온과 산의 라디칼과의 결합정도가 된다. 이러한 아민은 그 추출능이 매우 뛰어나서 큰 분배계수를 가지며 심지어는 아민의 양론적으로 가능한 반응비를 초과하기도 한다. 아민에는 1차 아민부터 3차 아민까지 있지만 추출능은 3차 아민이 가장 크며 방향족 아민은 추출능이 사슬형 아민에 비해 훨씬 좋지 않다. 그러나 이러한 경향은 사용되는 희석제(diluent)에 따라 다르게 나타나기도 한다. 아민과 반응하여 생긴 염자체가 유기상에 잘 녹을 수 있는지의 여부가 중요한 인자 중의 하나이다.

반응추출은 다른 분리 방법과 비교하여 추출 후에 역추출을 실시하

[†]E-mail: whhong@mail.kaist.ac.kr

Table 1. Chemicals used in this study

Chemicals	Structure	Molecular weight	Density
Tripropylamine(TPA)	$(CH_3(CH_2)_2)_3N$	143.27	0.735
Trubutylamine(TBP)	$(CH_3(CH_2)_3)_3N$	185.36	0.778
Triptylamine(TPeA)	$(CH_3(CH_2)_4)_3N$	227.44	0.782
Trioctylamine(TOA)	$(CH_3(CH_2)_7)_3N$	353.66	0.809
1-Butanol	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	74.12	0.825
1-Hexanol	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	102.20	0.809
1-Octanol	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130.20	0.825
Succinic acid(Crystal)	$COOH(CH_2)_2COOH$	118.10	1.560

여 유기용매를 재활용하여 사용할 수 있으며, 선택도가 매우 높아서 높은 추출 효율을 보이고 또한 적절한 용매의 선택은 기존의 분리방법보다 에너지를 절감시킬 수 있다.

본 논문에서는 3차 아민을 알코올계 희석제와 혼합한 용매를 이용하여 숙신산의 반응추출에 대한 여러 특성들을 연구하였다. 또한 유기상으로 동반추출되는 물의 양을 측정하므로써 동반추출되는 물이 분리특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서 사용한 3차 아민은 Aldrich사의 제품이며 99% 이상의 순도를 가지며 실험시 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

반응추출에 사용된 활성 희석제는 99% 이상의 순도를 가지는 Aldrich사의 1-부탄올, 1-헥산올, 1-옥탄올이며 실험시 추가적인 정제없이 그대로 사용하였다.

숙신산은 SIGMA사에서 판매하는 순도 99% 숙신산 결정을 증류수에 용해시켜 사용하였다. 실제 발효조에서 얻어지는 숙신산의 농도가 50 g/L임을 고려하여 숙신산 수용액을 제조하였다.

2-2. 실험방법 및 분석

숙신산의 반응추출을 위해 준비된 농도의 숙신산 수용액 10 ml와 아민을 포함한 유기용매 10 ml를 25 ml 바이알에 넣고 정해진 온도를 유지하며 1,000 rpm으로 2시간 동안 추출하였다. 그리고 추출후 원심분리기에서 4,000 rpm에서 15분간 상분리를 실시하였다.

숙신산의 농도는 0.05 N NaOH를 사용하여 적정하였으며 지시약으로는 페놀프탈레인을 사용하였다.

유기상에서의 물의 농도는 Fisher Scientific의 Coulomatic™ K-F titrimeter Model 447을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 잔류상에서의 succinic acid 농도 및 TPA농도 변화에 따른 분배계수의 변화

Table 2에서는 다양한 알코올계 용매에 대한 분배계수와 추출효율에 대한 실험결과를 나타내었다. 추출효율(E)은 다음과 같이 정의하였다[5].

$$E(\%) = \frac{C_{SA,i}^{aq} - C_{SA}^{raff}}{C_{SA,i}^{aq}} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 $C_{SA,i}^{aq}$ 는 초기 수용상에서의 숙신산의 농도이며 C_{SA}^{raff} 는 잔류상에서의 숙신산의 농도이다. 알코올계 활성용매의 경우 사슬길이가 길어질수록 극성은 낮아지게 된다. Table 2에서 보듯이 활성용매의 극성이 클수록, 사슬길이가 짧아질수록 높은 분배계수와 추출효율을 보이고 있다.

Table 2. Extraction results of succinic acid by various solvents

	1-Butanol	1-Hexanol	1-Octanol	1-Decanol
D	1.4248	0.8096	0.4347	0.3873
E(%)	58.76	44.74	30.30	27.92

아민을 추출제로 한 숙신산의 반응추출은 다음과 같이 이루어지게 된다.



위의 식들에서 A, B, D는 각각 숙신산, 아민, 희석제를 나타내며 overbar는 유기상을 뜻한다. 식 (2)는 일반적인 반응추출에서 산과 아민이 복합체를 이루는 반응식이다. 그러나 본 연구에서와 같이 극성이 강한 알코올계 희석제를 사용할 경우 식 (3)과 같이 희석제의 일부가 산-아민 복합체와 결합하여 산-아민-희석제와 같은 복합체를 형성할 수 있게 된다. 식 (4)는 희석제에 의한 물리적인 추출을 나타낸다.

Fig. 1에서는 0.25 mol/kg TPA/알코올 희석제에 대한 숙신산의 분배계수를 나타내었다. 활성 희석제로 사용된 알코올의 경우 1-부탄올, 1-헥산올, 1-옥탄올의 순서로 극성이 줄어들게 된다. Fig. 1에서 보듯이 유기산의 추출능은 활성 희석제의 극성이 증가할수록 향상됨을 알 수 있다. 이는 활성 희석제의 극성이 증가할수록 유기산-TPA 복합체

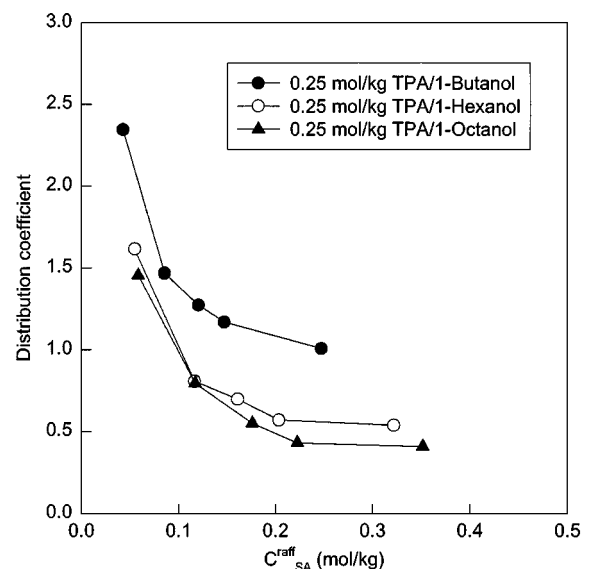


Fig. 1. Distribution coefficients at TPA/various diluents.

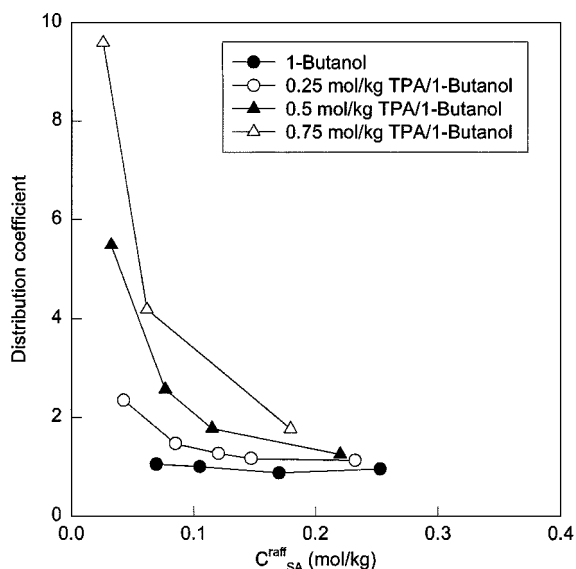


Fig. 2. Distribution coefficients at various concentration of TPA/1-butanol.

에 대한 용해도가 커짐을 의미한다[6].

1-부탄올을 활성 희석제로 사용하였을 경우 TPA의 농도에 따른 숙신산의 분배계수는 Fig. 2에서 보듯이 TPA의 농도가 높아질수록 분배계수가 높아지며 그 변화 폭은 수용상에서의 숙신산의 농도가 낮을수록 커지게 된다. 이는 TPA의 농도가 증가함에 따라서 숙신산-아민 복합체의 수가 증가함을 의미하며 한 분자의 숙신산에 2개 이상의 아민이 결합하지 않음을 의미한다. 왜냐하면 2가 카르복실산 중에서 푸마르산(trans-butenedioic acid)과 말산(cis-butenedioic acid)의 경우는 기하학적인 대칭성을 가지고 있지만 숙신산(butenedioic acid)는 기하학적인 대칭성을 가지고 있지 않기 때문이다. 따라서, 같은 C4산이라고 하더라도 중심에 있는 C-C 결합에 대한 회전 자유도가 다르게 된다. 숙신산의 경우 중심에 있는 C-C 결합의 회전을 통해서 자체적으로 수소결합을 이룰 수가 있어서 한 개의 숙신산에 2개 이상의 TPA

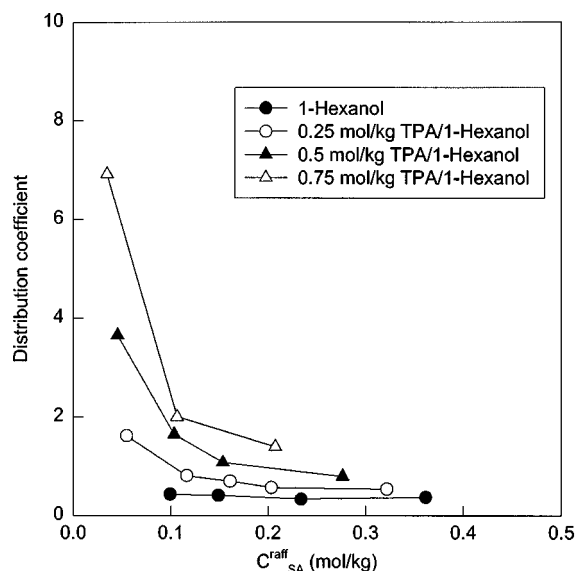


Fig. 3. Distribution coefficients at various concentration of TPA/1-hexanol.

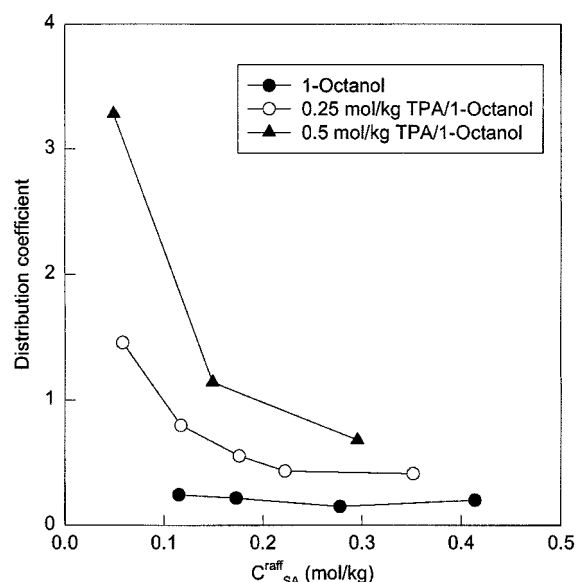


Fig. 4. Distribution coefficients at various concentration of TPA/1-octanol.

가 결합하지 못하게 된다. 그러나 기하학적인 대칭성이 있는 푸마르산과 말산은 중심에 있는 C-C 결합에 대해서 카르복실기가 고정되기 때문에 숙신산에 비해 분자들끼리 수소결합을 이룰 수 있는 가능성이 줄어들게 된다[7-9]. 그러므로, 숙신산 1분자당 2분자 이상의 아민이 결합하게 될 경우 TPA의 농도가 증가한다 하더라도 추출능의 큰 변화는 기대할 수 없게 된다.

1-헥산올과 1-옥탄올을 활성 희석제로 사용하였을 경우 숙신산의 분배계수의 변화를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 같은 농도의 TPA에 대해서 분배계수는 1-부탄올>1-헥산올>1-옥탄올의 순서로 감소하며 이는 이들 활성 희석제의 극성변화와 일치한다. 또한 TPA 농도에 따른 분배계수의 변화는 1-부탄올이 가장 크며 1-헥산올과 1-옥탄올의 순서로 그 변화폭이 줄어든다.

3-2. 3차 아민의 사슬길이에 따른 추출특성의 변화

활성용매인 1-옥탄올을 희석제로 하여 3차 아민의 사슬길이에 따른 추출특성의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 같은 농도의 아민 추출제에 대하여 분배계수는 3차 아민 사슬길이가 길어질수록 증가하였다. 일반적으로 1차 아민과 2차 아민의 염기성은 아민 분자의 사슬길이가 변화함에 따라 영향을 많이 받지 않는 것으로 알려져 있지만 3차 아민의 경우에는 분자의 사슬길이가 길어질수록 염기성이 증가하는 것으로 알려져 있다[7]. 아민/1-옥탄올로 구성된 추출제에서 1-옥탄올에 의한 물리적인 추출량을 무시할 수 있다면 아민의 추출능은 산-아민 복합체를 형성하는 정도에 달려있으며 이는 아민의 염기성이 증가할수록 증가하게 된다. 따라서 아민의 사슬길이가 길어질수록 추출능이 향상된다고 할 수 있다.

3-3. Loading 값의 변화에 대한 해석

본 연구에서는 loading(Z)값을 다음과 같이 정의하였다.

$$Z = \frac{C_{SA}^{Org}}{C_{B,i}} \quad (5)$$

위 식에서 C_{SA}^{Org} 는 유기상에서의 숙신산의 농도이고 $C_{B,i}$ 는 초기에 유기상에 포함된 아민의 농도이다.

Fig. 6에서는 TPA/1-부탄올계에서 TPA의 농도변화에 따른 loading

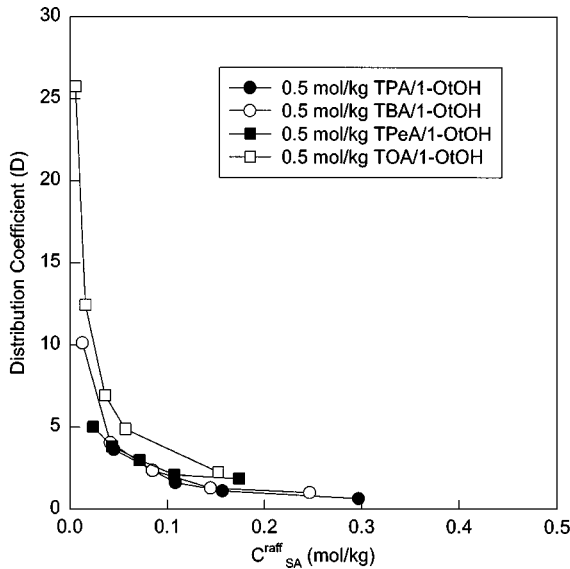


Fig. 5. Distribution coefficients at various chain length of tertiary amine.

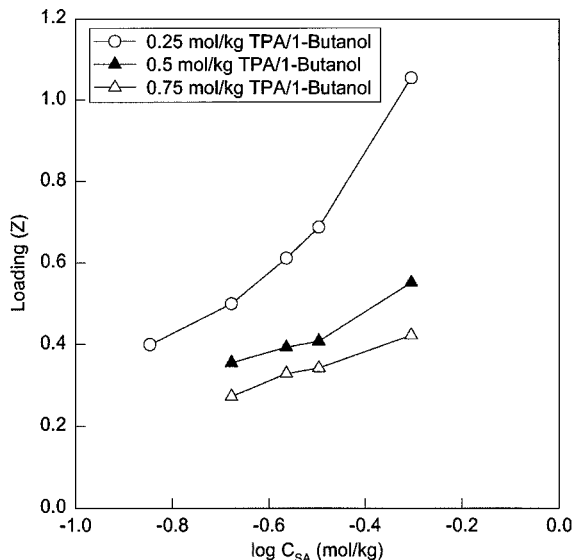


Fig. 6. Variation of loading values at 0.25 TPA/various diluents.

값의 변화를 나타내었다. 일반적으로 유기산과 아민이 (1,1) 또는 (1,2) 복합체를 형성하는 경우 $Z < 0.5$ 에서는 초기 아민의 농도가 증가할수록 loading값은 증가하게 되며 $Z > 0.5$ 에서는 초기 아민농도가 증가할수록 loading값은 감소하게 된다. 또한 loading값 전체에 걸쳐서 초기 아민의 농도가 증가할수록 loading값이 크게 감소하는 경우에는 유기산-아민 복합체에 활성 회석제가 강하게 작용하여 산-아민-활성 회석제와 같은 복합체 즉 (1,1,1)과 같은 형태를 띄게 된다[8]. 1-부탄올의 경우 1-헥산올이나 1-옥탄올에 비해 극성이 매우 강하며 분자의 크기도 상대적으로 작아서 산-아민 복합체와 결합할 수 있는 가능성이 높다. 하지만 1-헥산올이나 1-옥탄올은 1-부탄올과는 달리 (1,1) 또는 숙신산의 분자간의 수소결합에 의한 (2,2) 형태의 산-아민 복합체가 형성될 수 있다. TPA/1-부탄올의 경우 초기 아민의 농도가 증가할수록 loading값이 크게 감소하는데 이는 1-부탄올의 강한 극성으로 인해서 1-부탄올이 산-아민 복합체와 결합하여 산-아민-1-부탄올과 같은 복합체를 형성함을 알 수 있다.

3.4. 동반추출되는 물의 양이 반응 추출특성에 미치는 영향

어떤 유기 용질의 유기용매에 대한 용해도는 유기용매에 같이 용해되어 있는 물에 의해 증가될 수 있다. 푸마르산과 숙신산 그리고 아디프산(adipic acid)의 경우에 케톤이나 다른 전자 공여 용매에서 동반추출된 물에 의한 용해도 향상이 보고되었다[10]. 예를 들어, 아디프산의 경우 물이 포화된 메틸사이클로헥산(methylcyclohexanone)에서의 용해도는 9.7%(w/w)였으나 무수 메틸사이클로헥산의 경우에는 그 용해도가 1.6%(w/w)로 나타났다.

물에 의한 용해도 증가는 물이 포함된 용질-용매 계에서의 분자간 인력이 물이 포함되지 않은 용질-용매 계의 분자간 인력보다 커지게 됨으로서 발생하게 된다. 아디프산-물-메틸사이클로헥산은 계의 경우 용질의 용해도는 물이나 용매 단독으로 존재하는 경우보다 물이 포함된 용매에서의 용해도가 더 크다고 보고되었다. 이것은 용질과 물 그리고 용매가 3차 솔베이트(solvate) 또는 복합체를 형성하였음을 의

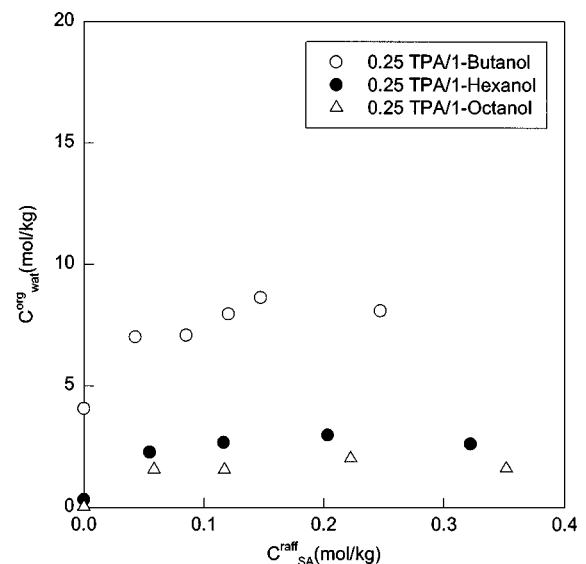


Fig. 7. Water enhanced solubilities of succinic acid at TPA/various diluents.

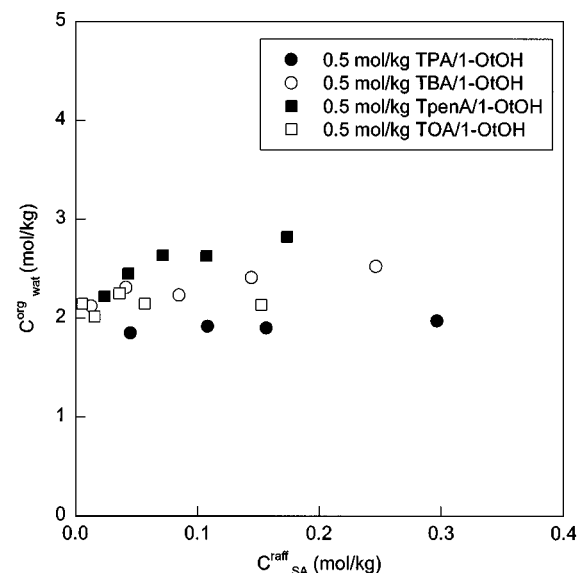


Fig. 8. Water enhanced solubilities of succinic acid at various chain length of tertiary amines.

미하며 이들 복합체의 내부의 인력은 용질-물, 그리고 용질-용매 사이의 인력보다 크다는 것을 의미한다[11]. 젖산의 경우에도 유기상으로 동반추출된 물에 의한 젖산의 용해도 증가가 보고되었다[12].

Fig. 7에서는 유기상으로 추출된 숙신산의 농도와 유기상으로 동반추출된 물의 농도와의 관계를 나타내었다. 결과에서도 알 수 있듯이 유기상으로 추출된 물의 양은 알코올의 극성이 클수록 많아지게 된다. 따라서 동반추출된 물에 의한 숙신산의 유기상에 대한 용해도 증가가 이루어지게 된다. 즉, 동반추출된 물은 아민에 의한 숙신산의 추출에는 큰 영향이 없지만 활성 희석제 단독에 의한 물리적 추출에 영향을 준다.

Fig. 8에서는 아민의 사슬길이에 따른 동반추출된 물의 양의 변화를 나타내었다. TPcA(Tripentylamine)까지는 아민의 사슬길이에 따라 유기상으로 동반추출되는 물의 양이 증가하였으나 TOA(Trioctylamine)의 경우 동반추출되는 물의 양이 TPcA보다 떨어지게 된다. 이는 TPcA까지는 동반추출되는 물의 양과 추출능이 비례하나 TOA의 경우는 동반추출되는 물에 의한 숙신산의 용해도 상승에 비해 TOA의 강한 염기성에 의한 산-아민 복합체 형성이 잘됨으로서 추출능이 향상되는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

최근들어 카르복실산 중에서 숙신산은 생분해성 고분자의 원료물질로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 다양한 희석제에서 3차 아민계 추출제를 이용한 반응추출을 통해 숙신산을 분리하였다. 그 결과 희석제의 극성이 클수록 추출능이 커지며 TPA의 농도가 증가할수록 추출능이 증가함을 알 수 있었다. 또한 3차 아민의 사슬길이에 따라서

추출능은 증가하는 것으로 나타났다. 유기상으로 동반 추출된 물의 농도를 측정함으로써 유기상으로 동반추출된 물에 의해 숙신산의 용해도가 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Kirk, R. E. and Othmer, D. F.(Eds): "Encyclopedia of Chemical Technology," 3rd eds., Wiley & Sons, New-York, **21**(1979).
2. Hong, Y. K., Hong, W. H. and Hong, T. H.: *Korean J. of Biotechn. & Bioeng.*, **14**, 566(1999).
3. Glassner, D. A., Elankovan, P., Beacom, D. R. and Berglund, K. A.: *Applied Biochem. and Biotech.*, **51/52**, 73(1995).
4. Schuegerl, K., Hansel, R., Schlichting, E. and Halwachs, W.: *Int. Chem. Eng.*, **28**, 393(1988).
5. Han, D. H. and Hong, W. H.: *Sep. Sci. Techn.*, **31**(8), 1123(1996).
6. Hong, Y. K. and Hong, W. H.: *Bioprocess Eng.*, **22**, 281(2000).
7. Marcus, Y. and Kertes, A. S.: "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes," Wiley & Sons, New-York(1969).
8. Tamada, J. A.: Ph.D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Univ. California, Berkeley(1989).
9. Tamada, J. A. and King, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1327(1990).
10. Starr, J. N. and King, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2572(1992).
11. Lee, J. H., Brunt, V. V. and King, C. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1373(1994).
12. Han, D. H. and Hong, W. H.: *Sep. Sci. and Techn.*, **33**(2), 271(1998).