

구연산-초산-유산계에서 구연산의 반응추출에 관한 연구

이 한 섭 · 강 안 수

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 7월 24일 접수, 1993년 10월 29일 채택)

A Study on Reactive Extraction of Citric Acid in Citric-acetic-lactic Acid System

Han-Seob Lee and An-Soo Kang

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea
(Received July 24, 1993, Accepted October 29, 1993)

요 약 : 구연산-초산-유산계에서 구연산의 반응추출에 영향을 미치는 여러 인자를 규명하기 위하여 추출제로 2급과 3급아민 및 용매추출제를, 용매로 n-butylacetate, MIBK, kerosine 및 xylene 등을, modifier로서 tributyl-phosphate (TBP)와 isodecanol이 이용되었다. 그 외에 수용액상의 pH와 온도의 영향을 연구하였고 평형상수도 얻었다. NaOH, Na₂CO₃ 및 K₂HPO₄ 알칼리 수용액에 의한 재추출 실험도 하였다. 실험결과 구연산의 추출에서 2급아민인 di-isotridecylamine (DITDA)이 추출도와 선택성에서 가장 좋았고 용매로서는 n-butylacetate가, modifier로서는 TBP가 우수하였다. 이외에도 수용액의 pH와 추출계의 온도가 낮을수록 추출도가 높았다. 재추출도는 stripping상의 염기도와 온도가 낮을수록 높아졌고 알칼리 농도가 커질수록 높아졌다.

Abstract: For elucidation of various parameters' effects on the reactive extraction of citric acids, citric-acetic-lactic acid system with various carriers, diluents, and modifiers were investigated. Carriers used were secondary amines, tertiary amines, and solvation extractant. Diluents were n-butylacetate, methoisobutylketon(MIBK), kerosine, and xylene. Modifiers were TBP and isodecanol. The effects of temperature and pH in aqueous phase were studied, and equilibrium constants for the reactive extraction were obtained. The re-extraction was performed by alkali solutions such as NaOH, Na₂CO₃, and K₂HPO₄. Based on the experiment, Di-isotridecylamine(secondary amine) gave higher degree of extraction and more selective than other extractants tested for the extraction of citric acid. N-butylacetate and TBP showed heigher performance for a diluent and modifier, repectively. The degree of extraction was getting better with decreasing the pH in the aqueous phase and the temperature of extraction system. The degree of re-extraction was getting higher with decreasing basicity in the stripping phase and the system temperature, and with increasing the concentration of alkali solution.

1. 서 론

반응추출(reactive extraction)은 이온회합(ion-association)형 반응추출제(carrier)를 유기용매에 용해하여 수용액상의 용질을 분리하는 화학공정으로 이미

습식야금술이나 하수처리정화 등 여러 용도로 사용되고 있는 특수한 액-액 추출공정이다[1]. 반응추출을 이용하여 구연산 등 추출제에 민감하게 반응하는 유기산의 추출에 응용할 수 있으며 추출제가 없는 단순한 물리적 추출에 비하여 많은 장점이 있다. 물리적

추출에 비하여 반응추출은 추출제로 액체이온교환체인 긴 탄소사슬을 갖는 아민(amine)을 이용하여 분배계수를 높일 수 있다. 그러나 수용액상에 공존하는 여러 성분중 한 성분만 선택적 추출(selective extraction)하기 위하여 추출제의 선택이 중요하다. 유기상에 형성된 용질-추출제 이온회합체는 염기성 수용액상(stripping phase)과 접촉시켜 재추출(re-extraction) 된다.

본 연구에서는 구연산, 초산 및 유산의 혼합 용액에서 선택적 반응에 의하여 구연산만을 추출하는데 목적이 있다. 구연산은 3염기산으로 무미, 무취로 산뜻한 신맛이 나는 물질로 물과 같은 극성 용매에서는 쉽게 용해하나 에테르같은 비극성 용매에서는 거의 용해하지 않는다[2]. 25°C에서 산의 해리상수는 $pK_1=3.06$, $pK_2=4.74$ 및 $pK_3=6.40$ 이다[3]. 구연산은 식품공업과 제약공업에 널리 이용되고 있으며, 달 익은 레몬 열매에서 직접 얻는 방법, 화학적 합성법, 발효공정 및 미생물에 의한 발효공정 등 여러 방법으로 얻을 수 있으나[4], 최근에는 탄수화물을 발효시키거나[5], 미생물을 이용하여 발효시키는 방법이 미국 및 일본에서 발전되었다[6, 7].

반응추출을 이용하여 구연산을 추출한 연구는 Wennersten[8, 9]이 추출제로 tri-octylamine(TOA)과 Tri-octyl phosphine oxide(TOPO)를 이용 추출하였고, Bauer와 Marr[10]는 tri-isooctylamine(TIOA)을 이용하여 여러 용매에서 구연산을 추출하였다. 유기산을 아민을 추출제로 반응추출시 계면에서 생기는 제3상을 제거하고 용매의 극성을 변화시키는 modifier에 관한 연구는 Siebenhofer와 Marr[11]의 연구가 있다.

본 연구에서는 추출제로 di-isotridecylamine(DITDA), tri-n-octyl과 n-decylamine의 50% 혼합물(MODA) 및 Alamine 336(TOA) 등 2급 및 3급 아민과, di-2-ethylhexyl phosphoric acid(DEPHA) 등 산추출제 및 phosphine oxide(MOPHO), di-butyl phosphine acid(DBPHA) 및 Tri-octyl phosphine oxide(TOPO) 등 용매화추출제를 사용하여 추출제의 영향을, n-butylacetate, xylene 및 kerosine 등을 사용하여 용매의 영향을, TBP과 isodecanol 등을 modifier로 사용하여 modifier의 영향을 규명하였다. 그 외에 pH와 온도를 변화시켜 구연산-초산-유산계에서 반응추출 평형에 미치는 영향을 규명하였다. NaOH, Na_2CO_3 및 K_2HPO_4 , 알칼리 수용액에 의한 재

추출에서 알칼리도, 온도 및 농도의 영향을 밝혀내었다.

2. 이론적 배경

2.1. 물리적 추출

구연산은 해리상수 $pK_1=3.06$ 인 약산으로 구연산 이온은 수용액에만 존재할 수 있고 해리되지 않는 구연산 분자만이 유기상으로 이동한다[3]. 그러므로 추출제가 없는 순수한 물리적 추출에서 분배계수, K_{phy} 는 유기상에서 구연산의 농도 $C_{HCit, o}$ 와, 수용액상에서의 구연산의 농도 $C_{HCit, aq}$ 와 이온상태로 해리된 구연산이온의 농도 C_{Cit^-} 의 합의 비로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{phy} = \frac{C_{HCit, o}}{C_{HCit, aq} + C_{Cit^-}} \quad (1)$$

물리적 추출에서 분배계수의 pH의존성을 나타내기 위하여 양쪽 상에서 자유산의 분배계수 K는 Nernst 분배율로 다음과 같다.

$$K = \frac{C_{HCit, o}}{C_{HCit, aq}} \quad (2)$$

산과 염기 사이에서 구연산의 평형관계는 식(3)으로 다음과 같다[12].

$$C_{Cit^-} = C_{HCit, aq} \cdot 10^{(pH - pK_1)} \quad (3)$$

추출도(degree of extraction, E)는 구연산의 전체 농도에 대한 유기상에서의 구연산 농도의 비로 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$E = \frac{C_{HCit, o}}{C_{HCit, aq} + C_{HCit, o} + C_{Cit^-}} \cdot 100 \quad (4)$$

2.2. 반응추출

구연산 HCit을 지방족 아민 A를 추출제로 반응추출시 다음과 같은 반응이 계면에서 진행된다.



여기서 하첨자 o와 aq는 각각 유기상과 수용액상을 나타내고 H^+ 는 수소이온, Cit^- 는 구연산 음이온을 나타낸다. 유기산은 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 분배계수가 작기 때문에 유기상에 거의 존재하지 못하고 유기산과 추출제는 산과 염기의 중화반응

으로 반응속도가 매우 빠르므로 반응은 계면에서 일어난다. 추출속도는 확산과정이 율속단계로 작용한다. 평형상수 K_e 는 다음과 같다.

$$K_e = \frac{C_{AHCit, o}}{C_{A, o} \cdot C_{H^+, aq} \cdot C_{Cit^-, aq}} \quad (6)$$

물리적 추출과 반응추출의 반응 model을 나타낸 것이 Fig. 1이다.

구연산의 반응추출시 평형상수 K_e 값을 알 수 있다면 임의의 농도에서 수용액상과 유기상 사이의 구연산의 평형관계를 계산할 수 있다.

평형상태에서 구연산의 전체농도 C_{Cit}^T 는 다음과 같다.

$$C_{HCit, o}^T = C_{HCit, aq} + C_{HCit, o} + C_{AHCit, o} + C_{Cit^-, aq} \quad (7)$$

아민의 전체농도 C_A^T 는 다음과 같다.

$$C_A^T = C_{A, o} + C_{AHCit, o} \quad (8)$$

여기서 상침자 T는 전체 양을 나타낸다.

유기상에서 해리되지 않은 구연산의 농도는 식(2)와 (3)에 의하여 다음과 같이 된다.

$$C_{HCit, o} = K \cdot C_{Cit^-, aq} \cdot 10^{(pK_s - pH)} \quad (9)$$

그러므로 구하고자 하는 $C_{AHCit, o}$ 와 $C_{A, o}$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{HCit, o} = C_{Cit}^T - (C_{Cit^-, aq} + C_{HCit, aq}) \cdot Z \quad (10)$$

$$C_{A, o} = C_A^T - C_{HCit}^T + (C_{Cit^-, aq} + C_{HCit, aq}) \cdot Z \quad (11)$$

$$\text{단, } Z = \left[1 + \frac{K}{1 + 10^{(pH - pK_s)}} \right] \quad (11-1)$$

식 (9), (10) 및 $C_{H^+} = 10^{-pH}$ 를 식(6)에 대입하면 평형상수 K_e 는 다음과 같다.

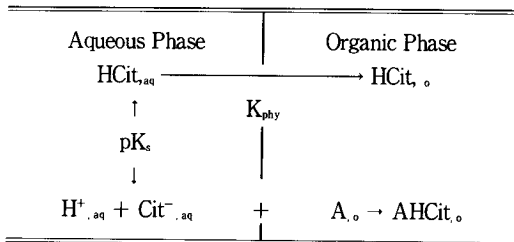


Fig. 1. Schematic model of extraction of citric acid by aliphatic amine.

$$K_e = \frac{C_{HCit}^T - (C_{Cit^-, aq} + C_{HCit, aq}) \cdot Z}{C_A^T - C_{HCit}^T + (C_{Cit^-, aq} + C_{HCit, aq}) \cdot Z} \cdot \frac{1}{10^{-pH} \cdot C_{Cit^-, aq}} \quad (12)$$

구연산과 아민의 전체농도, C_{HCit}^T 와 C_A^T 는 각각의 초기농도이고 수용액상의 미반응 구연산의 농도, $C_{HCit, aq}$ 와 수소이온농도는 측정할 수 있으므로 식(12)에 의하여 평형상수를 계산할 수 있다.

3. 실험재료와 방법

3.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 유기산은 구연산(Riedel-de Haën사, 99.8%), 초산(Riedel-de Haën사, 99.8%) 및 유산(Aldrich사, 90%)을 사용하였고, 추출제는 이온회합체인 아민류로 DITDA(di-isotridecylamine, Hoe F2562, Hoechst), MODA(octyl과 decylamine의 50% 혼합물, Hostarex A327, Hoechst), TOA(trioctylamine, Alamine 336, Fluka) 및 TIOA(triisooctylamine, Hostarex A324, Hoechst)를 사용하였고, 산류로 DEPHA(di-2-ethyl-hexyl-phosphoric acid, Hoe F3787, Hoechst)을 사용하였다. 그외에 용매화(solvation)추출제로 MOPHO(tri-n-octyl과 tri-n-hexylphosphineoxide의 혼합물, Cyanex 923, Cyanamid), TOPO(tri-octyl phosphineoxide, Cyanamid) 및 DBPHA(di-butylphosphine acid, Hostarex PO224, Hoechst)를 사용하였다.

용매는 유전상수를 고려하여 MIBK(Merck), n-butylacetate(Merck), xylene(Merck) 및 kerosine(Esso)을 이용하였고, modifier는 물에 대한 용해도가 낮고 중성으로 확실한 극성 결합을 나타내는 isodecanol과 tributyl phosphate(TBP)를 사용하였다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 추출평형

열역학적 추출평형을 조사하기 위하여 실험은 분액 깔때기를 Labshaker에 부착하여 실험하였다. 실험은 20ml의 유기산을 포함한 0.1M 수용액과 10~30wt% 추출제를 포함한 같은 부피의 유기상을 20분 진탕한 다음 수용액을 분리하여 HPLC(Spectra Physics SP4200)를 이용 유기산의 농도를 측정하였고 오차는 ±3%이었다. 이때 추출시간은 본 실험의

Labshaker와 반회분식 추출기로 100rpm, 20분 추출 시 더 이상 추출되지 않았으므로 추출시간을 20분으로 일정하게 하였다. 유기상에서 유기산의 농도는 물질수지로 구하였고 부피의 변화는 무시하였다. Co-extraction에 의한 물의 이동량은 kerosine과 xylene 용매의 경우 0.5wt%, n-butylacetate의 경우 1.4wt% 정도 유기상으로 이동하였으나 부피의 변화는 고려하지 않았다. 이때 수용액상의 pH는 NaOH를 가하여 pH2~10으로 변화시켰으며 평형에 도달한 후 pH값을 pH_{eq}로 표시하였다. 반응기의 온도는 분액깔때기를 이중으로 water jacket를 만들어 항온조와 연결시켜 20~80℃로 조절하였다.

재추출(re-extraction)은 1과 2M의 NaOH, Na₂CO₃ 및 K₂HPO₄ 수용액을 이용하여, 20, 60 및 80℃에서 추출과 같은 방법으로 Labshaker에서 초당 200 cycle의 속도로 20분간 접촉시켜 재추출하였다. 재추출도(degree of re-extraction, R)은 식(13)에 의하여 구하였다.

$$R = \frac{C_{HCit, st} \cdot V_{st}}{C_{HCit, o} \cdot V_o} \cdot 100 \quad (13)$$

여기서 C_{HCit, st}와 C_{HCit, o}는 stripping상과 유기상에서 구연산의 농도이고, V_{st}와 V_o는 stripping상과 유기상의 부피이다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 추출제의 종류와 농도의 영향

Fig. 2는 용매로 n-butylacetate를 이용하여 여러 추출제의 농도를 10wt%로 하여, 구연산, 유산 및 초산의 추출도를 비교한 것이다. 여기에서 사용된 추출제는 실험재료에서 언급한 바와 같이 2급아민 DITDA, 3급아민으로 MODA, TOA 및 TIOA, 산추출제로 DEPHA, 용매화 추출제로 MOPHO, TOPO, DBPFA, TBP 및 MIBK를 사용하였다. 실험결과 구연산의 경우 추출제로 DITDA가 가장 추출도가 높았고 유산의 경우 용매화 추출제인 MOPHO가 가장 높았다. 이 결과는 초산과 개미산을 3급아민인 MODA를 추출제로 이용하여 연구한 Siebenhofer와 Marr [11]의 연구와 일치하였고 구연산을 3급아민인 TOA을 이용하여 추출한 Wennersten[8]의 연구 결과와 일치하였다.

추출제의 농도가 추출도에 미치는 영향을 알아보기

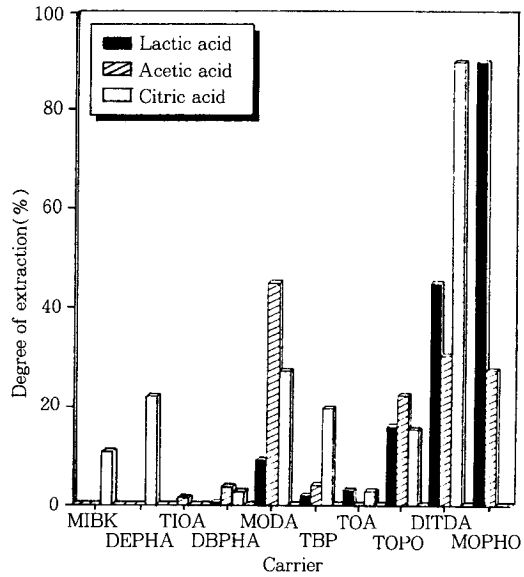


Fig. 2. Degree of extraction by various carrier.

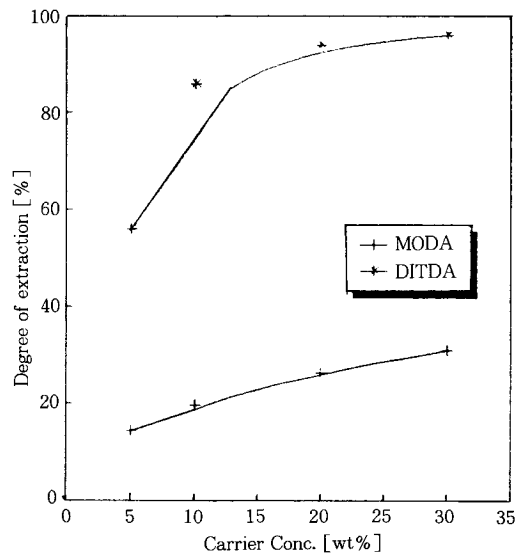


Fig. 3. Degree of extraction of citric acid with carrier concentration.

위하여 2급아민인 DITDA와 3급과 1급의 혼합물인 MODA의 농도를 5~30wt%로 변화시켜 추출도를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 추출제의 농도가 증가할수록 추출도가 증가하였고 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 2급아민의 추출도가 1급과 3급아민의 혼합물의 추출도보다 높았다.

4. 2. 용매의 영향

추출제로 추출도가 가장 큰 DITDA 농도를 10wt %로 고정하고 용매가 추출도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 25°C에서 유전상수(μ)가 각각 다른 xylene($\mu=2.4$), kerosine(2.4), n-butylacetate(5.1) 및 MIBK(13.11) 등을 사용하여[13] 평형 pH2~8의 범위에 대하여 추출도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 대체로 유전상수가 높을수록 추출도가 높았으나 구연산-추출제-용매 사이의 복잡한 관계 때문에 Tamada[14] 등의 용매화강도(solvation strength)와 일치하지는 않았다. 용매가 알코올, 에테르 및 케톤류와 같이 관능기를 갖는 경우 아민의 염기도에 영향을 주며 이온회합체의 안정도와 용매화에 큰 영향을 미친다. 특히 이온쌍의 안정도는 평형에 큰 영향을 미치며 이때 극성용매는 비극성용매보다 추출률을 높이는 역할을 한다[15].

비교적 유전율이 낮은 xylene은 유전상수가 낮아서 추출도가 좋지 않았고 kerosine의 경우 xylene 보다 추출도는 좋았으나 평형추출시 유기용매상에 emulsion의 형성이 관찰되었는데 이것은 kerosine에 더 이상 이온회합체가 용해되지 않기 때문이다. n-butylacetate의 경우 추출도는 상당히 높았으나 xylene이나 kerosine에 비하여 물이 4배 정도 co-extraction이 되었고[12] 평형에 도달한 후 상분리에 많

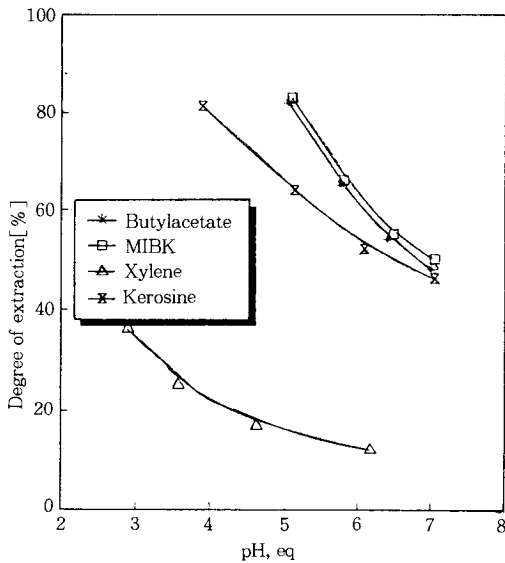


Fig. 4. Effect of solvents on degree of extraction of citric acid at equilibrium pH.

은 시간이 소요되었다. 그러나 MIBK는 n-butylacetate보다 추출도가 약간 높았으나 가격이 비싸 경제성이 없으므로 본 실험에서는 사용하지 않았다.

4. 3. Modifier의 영향

유기산-아민 추출제의 회합체는 유기용매상과 수용액상의 계면에서 제3의 유기상을 형성한다. 이 제3상의 유기상이 생기는 것을 방지하기 위하여 탄소사슬이 긴 지방족 알코올인 isodecanol과 alkylphosphate인 TBP를 modifier로 사용하였다. modifier는 물에 대한 용해도가 낮고 중성으로 확실한 극성 결합을 나타내야 한다.

Fig. 5는 추출제로 DITDA를, 용매로 n-butylacetate를 사용하여 modifier와 추출제의 농도비를 0~2.5까지 변화시켜 추출도를 나타내었다. 구연산의 경우 TBP가 isodecanol보다 좋은 효과를 나타내었고 modifier의 농도가 커질수록 추출도도 증가하였다. 초산의 비교 실험에서는 4-nonylphenol>TBP>isodecanol의 순서로 나타났다[12].

Fig. 6과 7은 추출제의 농도가 10wt%로 일정한 경우 각각 TBP와 isodecanol의 농도를 0, 5 및 10wt%로 변화시켰을 때 추출평형을 나타낸 것이다. Modifier로 TBP를 사용한 경우 isodecanol보다 유기상에서 구연산이 3~5g/l 정도 더 추출되었음을 알

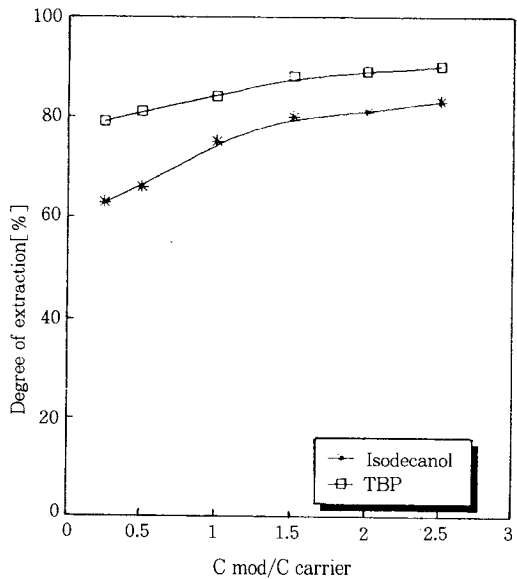


Fig. 5. Effect of the modifier on degree of extraction of citric acid.

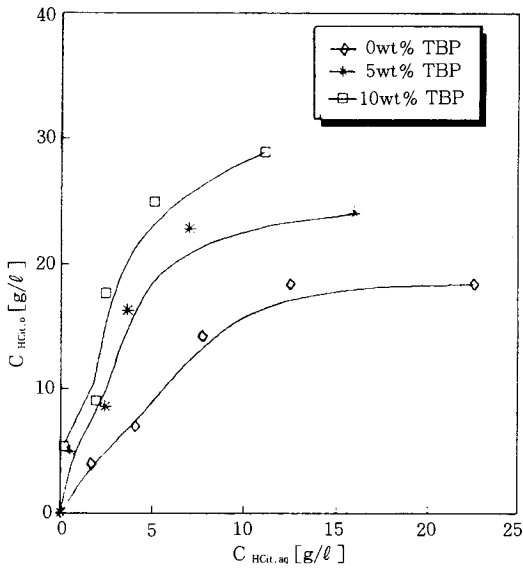


Fig. 6. Distribution curve of citric acid in DITDA-TBP system.

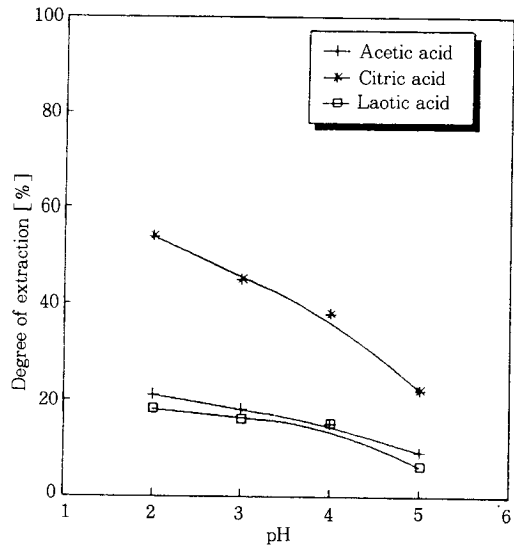


Fig. 8. Dependence of pH on degree of extraction by DITDA in n-butylacetate.

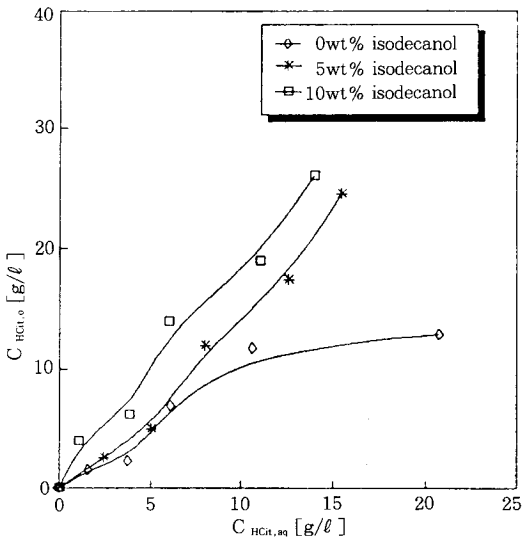


Fig. 7. Distribution curve of citric acid in DITDA-isodecanol system.

수 있었다.

4. 4. pH의 영향

Fig. 8는 2급아민인 DITDA를 추출제로 구연산, 초산 및 유산을 추출시 pH의 영향을 나타낸 것이다.

여기서 pH가 커질수록 유기산의 추출도는 떨어졌으며 특히 구연산의 추출시 pH의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 이것은 pH가 작을수록 염기성인 아민과 쉽게 반응하기 때문이고 구연산의 경우 해리상수(pK_a)가 3.06으로 초산 4.76 및 유산 3.86보다 작아서 강산으로 작용하기 때문에 pH의 영향이 큰 것으로 생각된다.

4. 5. 온도의 영향

평형온도가 추출도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 20~80°C 범위에서 구연산을 추출제로 DITDA, 용매로 n-butylacetate를 이용하여 구연산의 초기농도에 따라 나타낸 것이 Fig. 9이고 추출평형을 나타낸 것이 Fig. 10이다. 평형온도가 높아질수록 구연산의 추출도가 감소하였고 3급아민을 추출제로 구연산을 추출한 Wennersten[9]의 연구 결과와 일치하였다.

4. 6. 구연산-초산-유산 혼합수용액에서 구연산의 추출

Fig. 11은 1M의 구연산-초산, 구연산-유산 및 구연산-초산-유산 혼합수용액에서 추출제로 2급아민인 DITDA, 3급과 1급아민인 MODA 및 용매화 추출제 MOPHO를 용매로 n-butylacetate를 이용하여 추출도를 나타낸 것이다. 실험 결과 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 구연산의 추출에서 2급아민 추출제의 경우 초산이나 유산의 공존 여부에 관계없이 다른 추출제

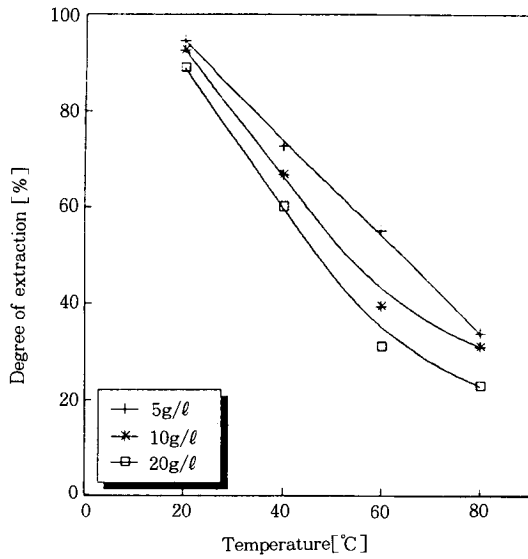


Fig. 9. Degree of extraction of citric acid with temperature at various initial concentration.

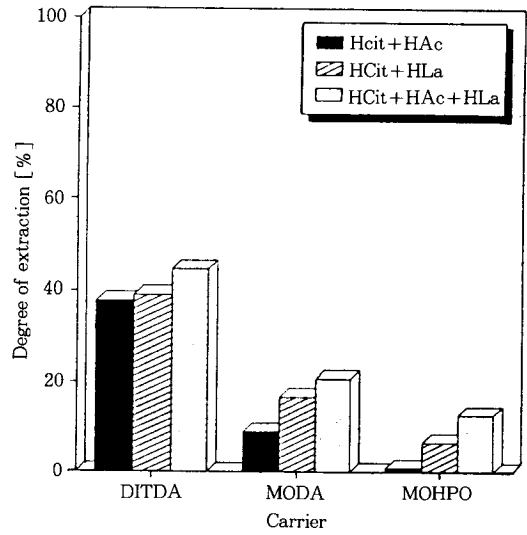


Fig. 11. Degree of extraction of citric acid by various carrier system and initial concentration.

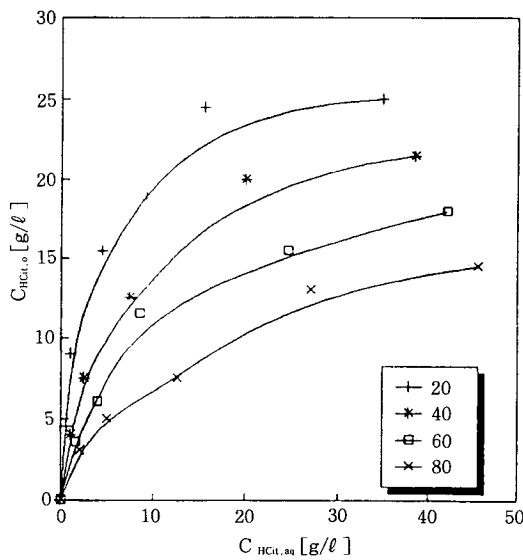


Fig. 10. Effect of temperature on extraction of citric acid by 10wt% DITDA, in n-butylacetate.

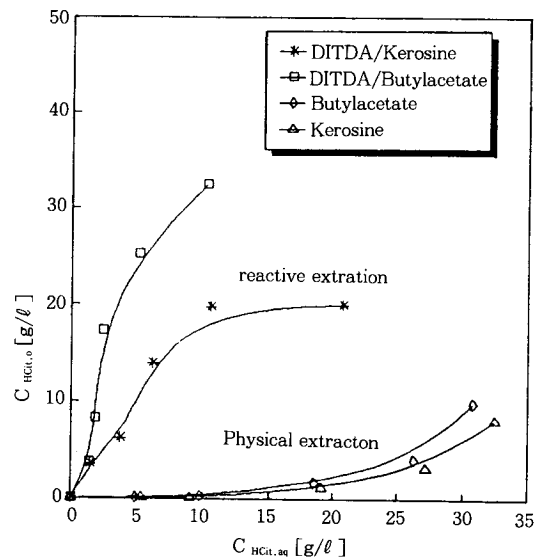


Fig. 12. Comparison between physical and reactive extraction in kerosine and n-butylacetate.

에 비하여 추출도와 선택도가 높은 것을 알 수 있었다.

4. 7. 물리추출과 반응추출의 비교 및 평형상수

25°C에서 순수한 물리추출과 2급아민인 DITDA를

추출제로 사용한 반응추출을 비교한 것이 Fig. 12이다. 이 때 구연산의 초기농도는 0.1M이었고 추출제의 초기농도는 10wt%이었다.

Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 반응추출의 경우 물리추출보다 분배계수가 보다 큰 것을 알 수 있고

Table 1. Equilibrium Constant(K_e) of Various Systems

Carrier	Solvent	Modifier	K	$K_e [l^3/mol^2]$
-	Kerosine	-	0.06	-
5wt% DITDA	Kerosine	-	0.06	1.1×10^4
10wt% DITDA	Kerosine	-	0.06	2.3×10^4
20wt% DITDA	Kerosine	-	0.06	6.7×10^4
30wt% DITDA	Kerosine	-	0.06	1.0×10^5
-	n-Butylacetate	-	0.09	-
5wt% DITDA	n-Butylacetate	-	0.09	1.2×10^4
10wt% DITDA	n-Butylacetate	-	0.09	1.2×10^5
20wt% DITDA	n-Butylacetate	-	0.09	8.2×10^5
30wt% DITDA	n-Butylacetate	-	0.09	9.8×10^5
10wt% DITDA	Kerosine	5wt% TBP	0.06	8.7×10^4
20wt% DITDA	Kerosine	10wt% TBP	0.06	8.6×10^5
10wt% DITDA	n-Butylacetate	5wt% TBP	0.09	2.2×10^5
20wt% DITDA	n-Butylacetate	10wt% TBP	0.09	9.9×10^5
30wt% DITDA	n-Butylacetate	5wt% TBP	0.09	1.4×10^5

특히 반응추출에서 극성이 큰 용매가 비교적 높은 추출효과를 나타내었다.

수용액상의 미반응 구연산의 농도와 수소이온농도를 식(12)에 대입하여 평형상수를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 이 때 평형상수는 추출제와 modifier의 농도가 높을수록 커졌고 용매로서 kerosine보다 n-butylacetate가 평형상수가 높았다. 즉, 평형상수가 커질수록 추출도도 증가하였다.

4. 8. 재추출

유기용매상으로 추출된 구연산을 다시 알칼리 수용액의 stripping상을 이용하여 구연산을 재추출하였고 온도의 영향도 조사하였다.

4. 8. 1. Stripping상의 영향

Stripping 수용액상으로 1M과 2M의 NaOH, Na_2CO_3 및 K_2HPO_4 수용액을 이용하여 구연산의 재추출도를 나타낸 것이 Fig. 13이다.

유기상은 0.1M의 구연산과 추출제로 10wt%의 DITDA를 포함한 용액을 이용하였다. 재추출도는 식(13)에 의하여 구하였다. 실험결과 재추출 수용액의 염기도가 감소할수록, 알칼리 농도가 증가할수록 재추출도는 커졌다. Stripping상의 염기도가 작을수록 구연산과 구연산 이온 사이의 평형은 구연산이온 쪽으로 이동하여 수용액상으로 추출평형이 일어나며 염기도가 가장 낮은 K_2HPO_4 가 가장 좋았다. 이외에도 재추출제의 염효과(salt effect)와 deprotonation의

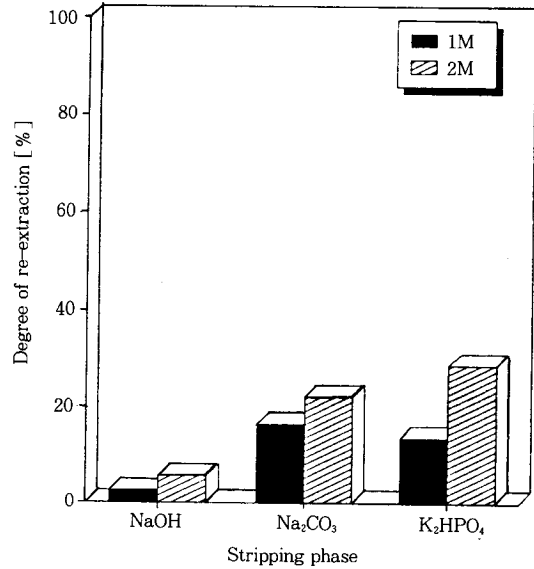


Fig. 13. Effect of stripping phase on degree of re-extraction of citric acid.

영향을 받았다[16].

4. 8. 2. 재추출시 온도의 영향

Fig. 14와 Fig. 15는 각각 1M과 2M의 염기성 stripping상에서 온도를 20, 60 및 80 $^{\circ}C$ 로 변화시 재추출도를 나타낸 것이 Fig. 14이다.

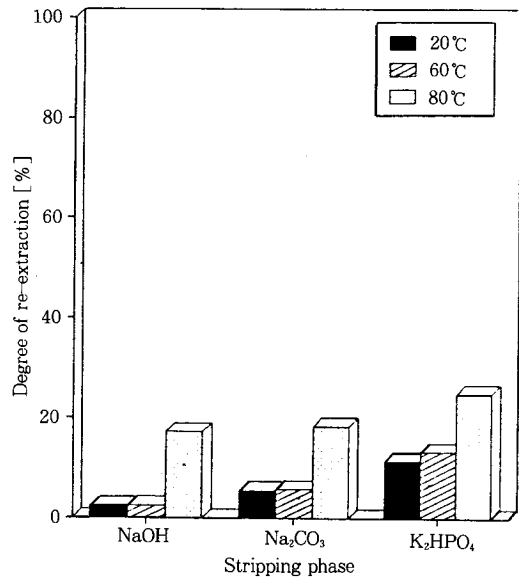


Fig. 14. Effect of temperature on degree of re-extraction in 1M stripping phase.

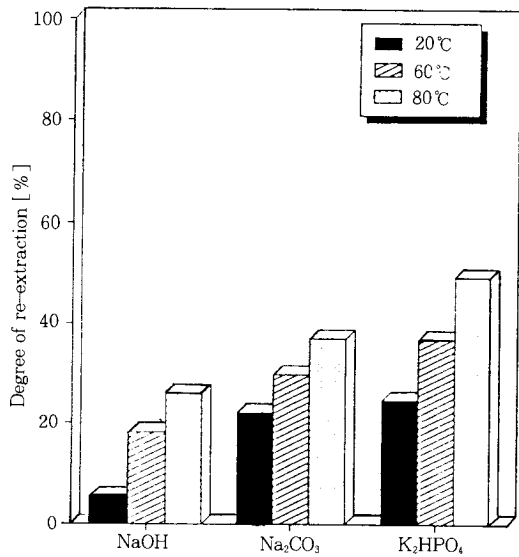


Fig. 15. Effect of temperature on degree of re-extraction in 2M stripping phase.

추출도를 나타낸 것이다. 실험결과 추출시와는 반대로 온도가 높아질수록 재추출도가 증가함을 알 수 있었다.

5. 결 론

구연산-초산-유산계에서 구연산의 반응추출에 미치는 여러 영향을 규명하기 위하여 추출제, 용매, modifier, pH 및 온도 등을 변화시켜 연구한 결과 본 실험 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 구연산의 추출에서 2급 아민인 DITDA가 추출제로 3급아민과 용매화 추출제에 비하여 추출도가 가장 높았고 가장 좋은 선택도를 나타내었다.

2. 용매로서 n-butylacetate가 xylene이나 kerosine에 비하여 추출도가 높았고 계면에서 제3상의 형성이 가장 작았다. Modifier는 TBP가 isodecanol보다 우수하였고 농도가 커질수록 추출도도 증가하였다.

3. 수용액의 pH가 낮을수록 추출도는 증가하였고 pKa값이 작을수록 pH의 영향을 많이 받았다. 반응계의 온도가 낮을수록 추출도는 높아졌으나 재추출시는 반대의 영향을 나타내었다.

4. 재추출도는 stripping상의 염기도가 작을수록 높아져서 NaOH와 Na₂CO₃ 보다는 K₂HPO₄수용액의 경우 가장 높았고 알칼리 농도가 커질수록 높았다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 지도하여 주신 독일 Hannover대학 Technical Chemistry연구소의 Karl Schügerl 교수에게 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Hanson, "Neuere Ortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion," Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main(1975).
2. Ullmanns Encyclopedia of chemical processing and design, **8**, 324(1979).
3. K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke, and K. TH. Wilke, "Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis," Verlag Hari Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich(1972).
4. Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, Band 9, Dr. G. Schulz, Citronensäure, Verlag Chemie, Weinheim(1979).
5. G. I. Juravsky, *Mikrobiologija*, **24**, 332(1955).
6. R. Noyes, "Citric acid production process," Noyes devel. corp., New Jersey-London(1969).
7. Ajimoto Co. Inc., Dos 2215141, Japan Patent (1971).
8. R. Wennersten, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **33B**, 85(1983).
9. R. Wennersten, *ISEC '83*, 80(1983).
10. U. Bauer and R. Marr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 980(1989).
11. M. Siebenhofer and R. Marr, "Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahrensingenieur in München," 19 bis 21. 09(1984).
12. H. S. Lee, Doctoral Thesis, University of Hannover, Germany(1991).
13. M. J. Hampe, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 669(1985).
14. J. A. Tamada, A. S. Kertes and C. J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1319(1990).
15. A. S. Kertes and C. J. King, *Biotech. Bioeng.*, **28**, 269(1986).
16. G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraktion," Elsevier, Amsterdam(1984).