

회분식 추출기에서 반응추출제에 의한 구연산과 초산의 물질이동

이 한 섭

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 8월 19일 접수, 1993년 11월 6일 채택)

Mass Transfer of Citric and Acetic Acid by Reactive Extractant in Batch Extractor

Han-Seob Lee

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea
(Received August 19, 1993, Accepted November 6, 1993)

요 약: 회분식 추출기를 이용하여 구연산-초산 혼합수용액-n-butylacetate계에서 2급 아민 추출제인 DITDA와 용매화 추출제인 MOHPO를 이용 추출시 물질전달계수에 미치는 교반속도의 영향에 대하여 연구하였다. 실험결과 본 추출장치에서 교반속도가 커질수록 추출도는 증가하였고, 교반속도가 200rpm, 교반시간 30분 정도가 가장 좋은 결과를 얻었다. 또한 구연산-초산 혼합수용액에서 추출제로 2급 아민인 DITDA를 사용했을 경우 추출도가 더 높았다. 물질전달계수는 추출도와 비례함을 알았고, 구연산을 DITDA로 추출시 추산상추 물질전달계수와 Re수와는 $K_r = 1.254 \times 10^{-3} Re^{0.536}$ 이었다.

Abstract: The effect of agitation speed on mass transfer coefficient in the extraction of citric acid from mixed aqueous solutions of citric and acetic acid with n-butylacetate solutions of di-isotridecylamine(DITDA) and 50% mixture of tri-n-octyl and tri-n-hexyl phosphine oxide(MOHPO), were studied in batch extractor. Experimental results showed that the degree of extraction was higher with increasing agitation speed, and was best at 200rpm and 30 minutes in batch extractor. The higher degree of extraction was obtained in mixed solution of citric-acetic acid by using DITDA than MOHPO as an carrier. Mass transfer coefficient was proportional to the degree of extraction, and $K_r = 1.254 \times 10^{-3} Re^{0.536}$ was found for the extraction of citric acid by DITDA.

1. 서 론

반응추출(reactive extraction)은 이온회합(ion-association)형, 용매화형 및 chelate 형성 반응추출제(carrier)를 유기용매에 용해하여 수용액상의 용질을 분리하는 화학공정으로 이미 습식야금술이나 하수처리 정화 등의 과정에서 사용되고 있는 특수한 액-액 추출공정이다[1]. 따라서 반응추출은 구연산과 초산 등 추출제에 민감하게 반응하는 유기산의 추출에 응용할 수 있으며 추출제가 없는 단순한 물리추출

출에 비하여 높은 추출도 등 많은 장점을 갖고 있다. 반응추출을 통해 수용액상에 공존하는 여러 성분 중 한 성분만 선택적 추출(selective extraction)하기 위하여는 용매, 추출제 및 modifier의 선택이 우선 필요하며 다음에 필요한 단계는 추출속도라고 할 수 있다.

추출속도는 반응추출을 공업화하여 많은 양을 동시에 추출하기 위해서 가장 먼저 고려해야 할 인자라고 할 수 있다. 그러나 지금까지 대부분의 연구는 추출평형에 관한 연구로 추출속도 특히 물질전달계

수에 관한 연구는 거의 없었다. Schügerl 등[2]은 살리실산의 2급 아민에 의한 반응추출시 추출시간의 변화에 따른 액적의 물질전달계수를 여러 모델과 비교하였다. Handojo[3]는 아스파르트산과 아르기닌산을 xylene 용매중 추출제로 4급 암모늄염인 TOMAC을 이용 반응추출시 추출제와 유기상에 추출된 유기산의 몰비율과 pH의 변화에 따른 물질전달계수를 연구하였다. Kawano 등[4, 5]은 2층류 접촉형과 수평사각 채널 추출장치를 이용하여 2, 3급 아민 추출제에 의한 초산과 프로피온산의 추출에서 Sherwood 수와 확산계수, Graetz수의 관계를 연구하였다. 이외에도 Inoue와 Baba[6]는 2급 아민 Amberlite LA-2에 의한 초산의 추출시 유기 액적의 난류 확산모델에 대하여 연구하였다. 그러나 본 연구와 같이 교환속도에 따른 물질전달계수에 대한 연구는 없었다.

구연산과 초산의 반응추출에 관한 연구[7]는 di-isotridecylamine 등 10가지의 반응추출제, n-butylacetate 등 4가지의 용매, modifier, pH 및 온도에 따른 추출평형을 연구하였고 재추출도 하였다.

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 아민 추출제로 반응추출시 계면에서 생기는 제3상을 제거하고 용매의 극성을 변화시키는 modifier에 관한 연구는 Siebenhofer와 Marr[11]의 연구가 있다. 초산의 반응추출에 관한 연구는 Ricker 등[12]이 추출제의 종류, 농도의 영향 및 추출제와 용매의 비율 등이 추출평형에 미치는 영향을 연구하였고 King 등[13]은 Alamine 336과 TOPO를 이용하여 용매의 영향을 연구하였다. Kuo와 Gregor[14]는 초산-TOPO-decaline계에서 지지액막을 이용 초산을 추출하였고 초산의 겉보기 확산계수를 구하였다.

본 연구에서는 회분식 추출기를 이용하여 구연산-초산 혼합수용액에서 추출제로 2급 아민인 DITDA(di-isotridecylamine)과 MOHPO(phosphine oxide 혼합물), 용매로 n-butylacetate를 이용하여 구연산을 선택적으로 추출하였다. 이때 물질전달계수에 미치는 터빈 날개의 교환속도 영향과 추출제에 따른 추출속도를 규명하고자 하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 반응추출은 유기용매에 의한 순수한 물리추출 이외에 화학반응에 의하여 추출도가 커진다. 수용액상의 유기산은 계면에서 유기상의 추출제와 산-염기 중화반응으로 반응속도가 매우 빠르기 때문에 확산과정이 율속단계로 작용한다[15]. 유기산의 자유 이온은 유기상에서 거의 용해하지 못하고 추출제는 긴 탄소사슬 때문에 친유성이 커서 거의 유기상에 존재하므로 유기산과 추출제의 반응은 계면에서 진행된다[16, 17]. 또한 추출제의 농도를 유기산의 농도보다 크게 유지할 경우 반응은 양상의 계면에서 일어난다[18, 19].

이중경막이론에서 유기산, 추출제 및 유기산-추출제 복합체의 계면에서 농도 분포는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

여기서 $[HA]$, $[R]$ 및 $[RHA]$ 는 유기산, 추출제 및 복합체의 농도를 나타내고 하첨자 i 와 o 는 각각 계면과 유기상을, 하첨자가 없는 경우는 수용액을 나타낸다. $[HA]^*$ 와 $[RHA]^*$ 는 Fig. 2의 수용액상의 추진상과 유기상의 추출상에서 분배평형곡선에 나타내었다.

여기서 m 은 분배곡선의 기울기이고 $[HA]^*$ 는 유기상의 $[RHA]_o$ 와 평형상태에 있는 수용액상의 유기산의 농도이다.

확산과정이 율속단계인 경우 유기산과 복합체의 물질이동 플럭스 N 은 다음과 같다.

$$-\frac{d[HA]}{dt} \left(\frac{1}{a} \right) = N_{HA} = k_w ([HA] - [HA]_i) \quad (1)$$

$$N_{RHA} = k_o ([RHA]_i - [RHA]_o) \quad (2)$$

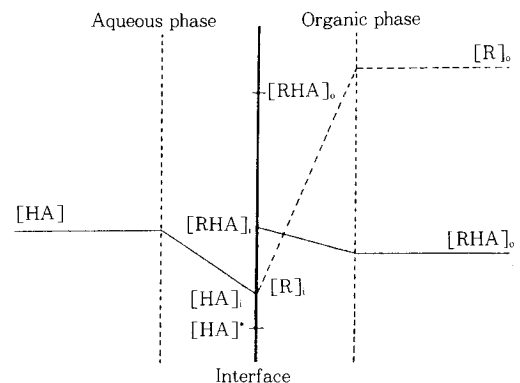


Fig. 1. Concentration profile at interface.

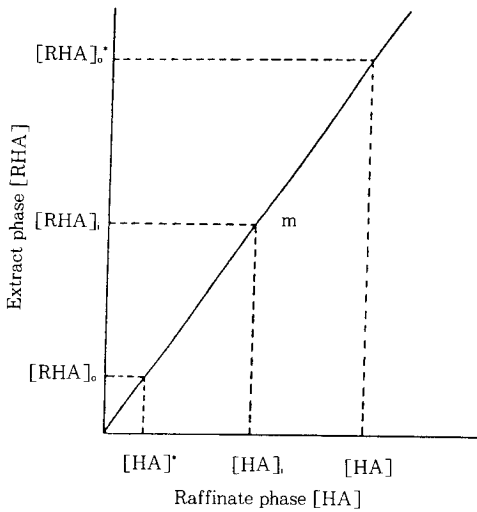


Fig. 2. Distribution curve.

여기서 k_w 와 k_o 는 각각 수용액과 유기상에서 물질전달계수이고, t 는 시간, a 는 interfacial surface area로 단위부피당 계면의 면적이다.

수용액상에서 총괄물질전달계수 K_r 를 이용하면 다음과 같다.

$$N = K_r \cdot ([HA] - [HA]^*) \quad (3)$$

여기서 K_r 는 raffinate측 총괄물질전달계수이다. 계면에서 각 성분의 축척(accumulation)이 없다면 다음 관계가 성립한다.

$$N = N_{HA} = N_{RHA} \quad (4)$$

유기상으로 이동한 유기산의 양에 비하여 추출제의 농도가 매우 크기 때문에 식(4)가 성립한다.

식 (1)~(3)을 식 (4)에 대입하여 정리하면 K_r 은 k_w , k_o 및 분배계수 m 사이에 다음 관계를 갖는다.

$$\frac{1}{K_r} = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{m \cdot k_o} \quad (5)$$

만약 m 이 매우 크다면 식 (5)의 오른쪽 2번째 항은 무시할 수 있기 때문에 물질전달저항은 수용액상에 존재한다[20]. 이 경우는 Fig. 1에서 유기상의 농도 구배가 없어진다. $[HA]^* = (1/m) [RHA]$. 관계가 Fig. 2에서 성립하므로 식 (3)은 다음과 같이 된다.

$$N = -d[HA]/dt \cdot (1/a) = K_r \cdot ([HA] - [RHA]_o/m) \quad (6)$$

양쪽 상이 접촉을 시작할 때($t=0$) 유기상에는 아직 유기산이 추출되지 않았기 때문에 $[RHA]_{t=0} = 0$ 이 성립하므로 식(6)은 다음과 같이 된다.

$$-d[HA]/dt|_{t=0} = K_r \cdot a \cdot [HA]_{t=0} \quad (7)$$

식 (7)을 이용하여 총괄물질전달계수 K_r 을 구할 수 있다. 즉, 시간의 변화에 따른 초기 농도 기울기, $d[HA]/dt|_{t=0}$ 항은 그래프에서 얻을 수 있고 a 와 $[HA]_{t=0}$ 도 구할 수 있으므로 총괄물질전달계수 K_r 를 구할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

추출장치는 Fig. 3과 같이 동심축에 똑같은 모양의 6날 날개 터빈 2개로 유기상과 수용액상을 상하에서 동시에 교반할 수 있도록 고안된 장치를 사용하였다. 프로펠러 날개가 축방향 흐름을 유도하는데 비하여 터빈 날개는 반경흐름으로 수용액상과 유기상의 경계면의 물질이동 접촉면적을 일정하게 할 수 있다[21]. 이때 수용액상과 유기상의 높이는 각각 0.055m, 날개의 직경은 0.016m, 방해판의 폭은 0.005m이었다. 회분식 추출장치의 온도는 항온조와 연결된 water jacket을 부착하여 25℃로 일정하게 유지하였다.

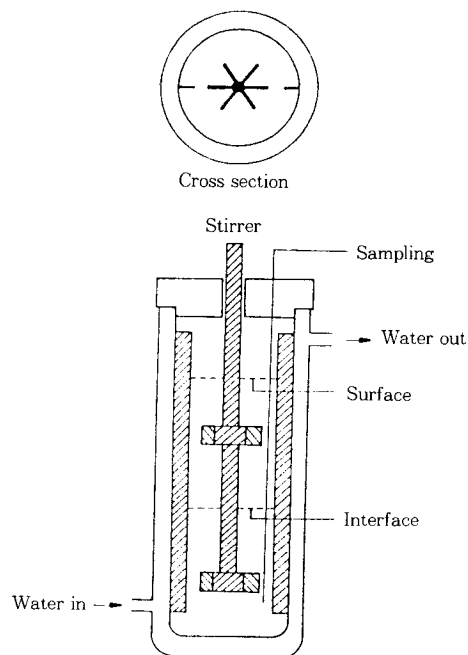


Fig. 3. Schematic diagram of batch extractor.

실험은 급액으로 구연산과 초산 혼합 수용액을 추출장치에 넣은 다음, emulsion이 생기는 것을 방지하기 위하여 pipette로 유기상을 반응기에 주입하는 데 소요되는 시간은 대략 3~5분 정도로 반응기 벽면을 이용하여 매우 천천히 주입시켰다. 이 시점이 추출의 개시 시간으로 간주하였고 수용액과 유기상 액량은 각각 100ml 부피비(V_{an}/V_{org})는 1:1 이었다. 농도분석은 HPLC로 하였고 시료의 양은 한 번 채취시 1ml를 취하였다.

양상의 계면을 안정시키기 위하여 시료를 채취한 다음 교반조 내의 액체량의 변화에 따라 경계면에서 교반날개의 거리를 조절하였다. 즉, 교반날개는 경계면에서 2.75cm의 거리를 유지하도록 하였다[3].

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 구연산 추출도에 미치는 교반속도와 추출제의 영향

교반속도 50, 100 및 200rpm에서 각각 0.1M의 구연산과 초산 혼합수용액 중 구연산을 각각 10wt%의 DITDA와 MOHPO를 사용하여 추출시 추출도에 미치는 추출제의 영향을 나타낸 것이 각각 Fig. 4와 5이다. 추출제는 2급 아민인 DITDA와 용매화 추출

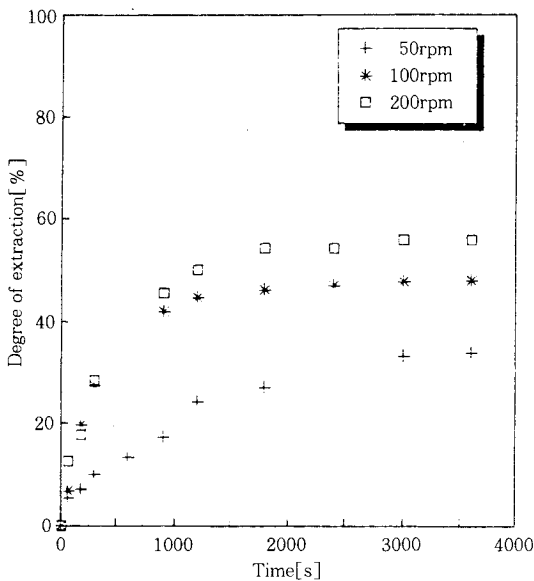


Fig. 4. Degree of extraction of citric acid with time at various agitation speed by DITDA.

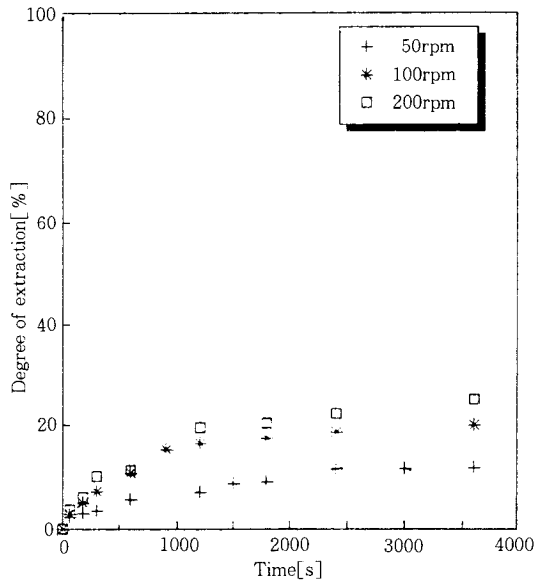


Fig. 5. Degree of extraction of citric acid with time at various agitation speed by MOHPO.

제인 MOHPO를 이용하였고 용매는 n-butylacetate를 이용하였다. Fig. 4와 5에서 알 수 있는 바와 같이 구연산의 추출시 추출제로서 DITDA가 MOHPO보다 추출도가 3배 정도 컸고 교반속도가 증가할수록 추출도는 높았다. 즉, 50rpm과 100rpm 사이에서는 추출도가 크게 증가하였으나 100rpm과 200rpm 사이에서는 50rpm에서의 값과 비교하면 큰 차가 없었다. DITDA의 추출도가 MOHPO보다 큰 것은 추출평형실험[22]과 일치하였다. 그리고 30분 후 추출도가 일정한 것으로 미루어 보면 연속식 추출탑에서도 체류시간은 30분 정도가 적당할 것으로 사료된다.

4. 2. 교반속도에 따른 구연산 수용액상 농도 변화

구연산-DITDA-n-butylacetate계의 회분식 추출에서 교반속도의 변화에 따른 수용액상에 남아 있는 구연산의 농도를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 200rpm에서 30분 이후에는 교반시간에 관계없이 수용액상에 남아있는 구연산의 양이 거의 일정하므로 200rpm 이상에서는 교반속도의 영향이 없는 것으로 생각되었다. Fig. 7은 같은 계에서 추출제로 MOHPO를 이용하여 추출한 경우로 시간의 변화에 대한 경향은 추출제로 DITDA를 사용한 Fig. 6과 비슷하였으나

교반속도의 영향은 DITDA보다 작았다. 이것은 교반속도가 증가할수록 Reynold수가 증가하여 벌크상의 혼합이 좋아져서 경계층이 얇아지므로 평형상태에

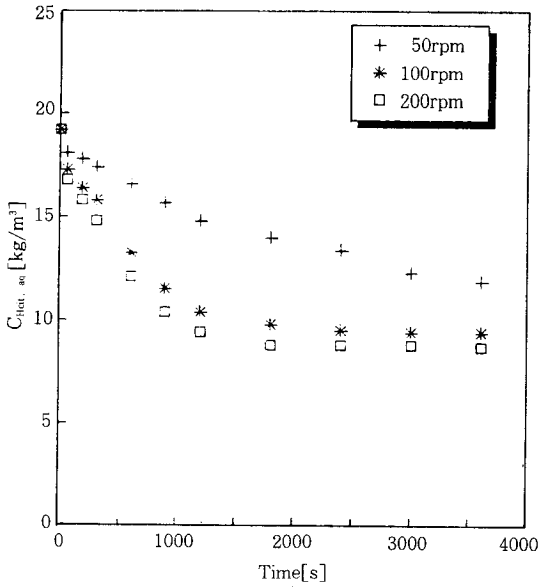


Fig. 6. Concentration variation of citric acid in aqueous phase with time at various agitation speed by DITDA.

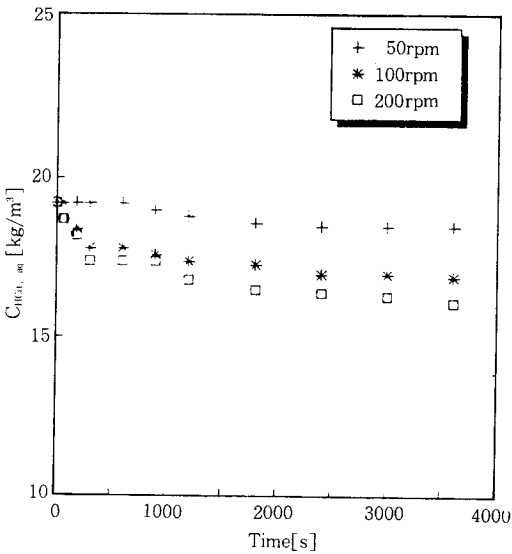


Fig. 7. Concentration variation of citric acid in aqueous phase with time at various agitation speed by MOHPO.

빨리 도달하는 것을 나타내는 것이다. 시간과 교반속도의 영향은 초산-MOHPO계에서도 같은 결과를 나타내었다[23].

4. 3. 물질전달계수에 미치는 교반속도의 영향

교반속도가 구연산의 추출시 물질전달계수에 미치는 영향을 나타내기 위하여 추출제로 10wt% DITDA와 MOHPO를 이용하여 교반속도의 변화에 대한 raffinate측 총괄물질전달계수 K_t 을 나타낸 것이 Fig. 8이다. 여기에서 raffinate측 물질전달계수는 식 (7)을 이용하여 Fig. 6과 Fig. 7에서 시간의 변화에 따른 초기농도법으로 구하였다. 초기농도법에서 기울기를 구할 때 오차를 줄이기 위하여 추출시간 20분간의 data를 곡선 짜맞추기 하여 4파라미터식으로 smooth curve를 만든 다음, 이 식을 미분하여 기울기를 구하였다. 실험결과 교반속도가 커질수록 Reynold수가 증가되어 물질전달계수도 커졌다. 또한 MOHPO에 비하여 2급 아민 DITDA를 추출제로 이용한 경우 200rpm에서 물질전달계수는 1.78×10^{-5} 에서 $7.94 \times 10^{-5} \text{m/s}$ 로 크게 증가하였다. 구연산 추출의 경우 DITDA의 추출도가 MOHPO보다 큰 것은 추출평형실험[22]과 일치하였다.

Fig. 9는 초산을 추출제로 MOHPO와 DITDA로 추출시 교반속도가 물질전달계수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 교반속도가 커질수록 K_t 이 증가하는

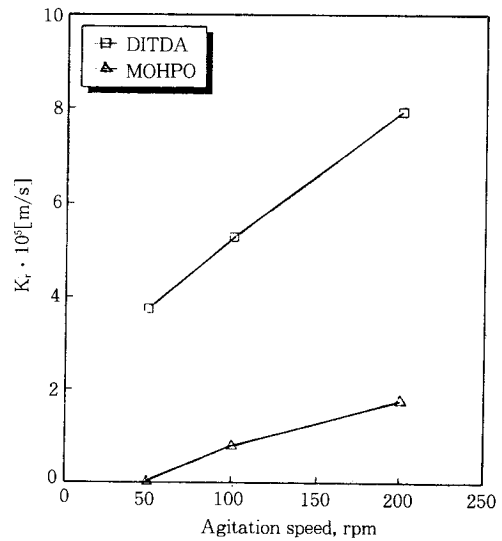


Fig. 8. Overall mass transfer coefficient of citric acid with agitation speed.

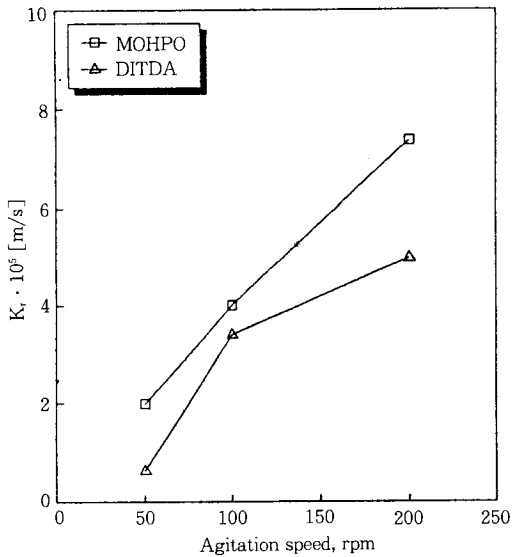


Fig. 9. Overall mass transfer coefficient of citric acid with agitation speed.

경향은 구연산의 추출시와 거의 비슷하였으나 초산 추출의 경우 200rpm에서 MOHPO의 경우 7.35×10^{-5} m/s로 DITDA의 4.96×10^{-5} m/s 보다 높았다.

Fig. 8과 9를 Fig. 4와 5 그리고 전편[22]의 추출 평형실험이나 추출도와 비교할 때 물질전달계수는 추출도가 높아질수록 물질전달계수도 커졌다. 2중 경막 이론을 이용한 본 연구의 수용액측 총괄물질전달계수 값은 초기농도법에 의한 시간 변화에 따라 측정 농도로 계산한 결과 flux값이 식 (6)을 만족함으로써 회분식 추출기에 응용할 수 있었다. 그러나 유기산의 추출시 물질전달계수에 대한 연구가 없었기 때문에 다른 연구와 비교할 수 없었다. 구연산-DITDA-n-butylacetate계에서 $m=1.76$ 이므로 식 (5)에서 알 수 있는 바와 같이 물질전달저항은 유기상(추출상) 보다는 수용액상(추진상)에서 큰 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 혼합수용액의 Re수와 Nu수의 관계를 나타낸 것으로 Re수가 증가함에 따라 물질전달계수가 커지기 때문에 Nu수도 증가하였다. 이때 초산의 확산계수는 1.19×10^{-9} m²/s이었고[24], 구연산의 확산계수는 Wilke-Chang식에 의하여 8.7×10^{-10} m²/s이었다. Re수와 Nu수의 관계는 혼합수용액 중 구연산을 DITDA로, 초산을 MOHPO로 추출시 본 실험 범위 내에서 각각 다음과 같았다.

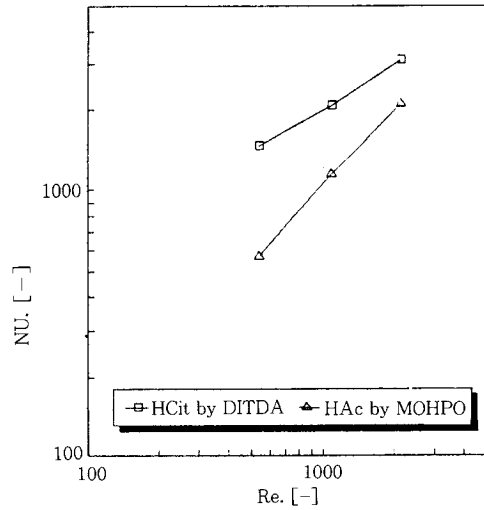


Fig. 10. Mass transfer in batch extractor.

$$Nu_{\text{HCit}} = 49.97 Re^{0.536} \quad (8a)$$

$$Nu_{\text{HAc}} = 2.23 Re^{0.893} \quad (8b)$$

5. 결 론

회분식 추출기를 이용하여 구연산-초산 혼합수용액을 추출제 di-isotridecylamine(DITDA)와 phosphine oxide 혼합물(MOHPO), 용매 n-butylacetate로 25°C에서 추출시 교반속도가 물질전달계수에 미치는 영향을 연구한 결과 본 실험범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 교반속도가 커질수록 추출도는 증가하였고 본 추출장치에서 200rpm, 30분 추출시 추출도가 가장 높았다.

2. 구연산-초산 혼합수용액에서 구연산을 회분추출시 일반적 추출평형 실험과 마찬가지로 추출제로 MOHPO보다 DITDA의 추출도가 좋았다.

3. 교반속도가 커질수록 유기산의 수용액측 물질전달계수는 증가하였고, 추출도와 물질전달계수는 비례 관계를 나타내었다. 물질전달계수는 200rpm에서 구연산을 DITDA로 추출시 7.94×10^{-5} m/s이었고 초산을 MOHPO로 추출시 7.35×10^{-5} m/s이었다.

4. Re수와 물질전달계수는 혼합수용액 중 구연산을 DITDA로, 초산을 MOHPO로 추출시 각각 다음과 같았다.

$$Nu_{HCit} = 49.97 Re^{0.536}$$

$$Nu_{HAc} = 2.23 Re^{0.893}$$

Nomenclature

- a : Interfacial surface area per unit volume
[m²/m³]
- HA : Organic acid
- K_r : Overall mass transfer coefficient in raffinate phase[m/s]
- k_o : Mass transfer coefficient in organic phase
[m/s]
- k_w : Mass transfer coefficient in aqueous phase
[m/s]
- m : Distribution coefficient
- N : Flux of organic acid[kg/m² · s]
- Nu : Nusselt number[-]
- R : Carrier
- Re : Reynolds number[-]
- RHA : Carrier-organic acid complex
- t : Time[s]
- [] : Concentration[kg/m³]

Subscripts

- i : refer to interface
- o : refer to organic phase
- w : refer to aqueous phase

Superscript

- * : refer to equilibrium state

참고문헌

1. C. Hanson, "Neuere Ortschritte der Flüssig-Flüssig Extraktion", Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main(1975).
2. K. Schügerl, R. Hänsel, E. Schlichting, und W. Halwachs, *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 308(1986).
3. L. Handojo, Dissertation, Hannover University (1988).
4. Y. Kawano, K. Kusano, K. Kondo, and F. Nakashio, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 44(1983).
5. Y. Kawano and K. Kusano, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 519(1983).
6. K. Inoue and Y. Baba, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **3**, 212(1977).
7. H. S. Lee, Dissertation, Hannover University (1991).
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 Verfahreningenueier in München", 19 bis 21. 09(1984).
12. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *J. Separ. Proc. Technol.*, **1**, 23(1980).
13. C. J. King, N. L. Ricker, and J. N. Michaels, *J. Separ. Proc. Technol.*, **1**, 36(1979).
14. Y. Kuo and H. P. Gregor, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 421(1983).
15. T. Katakao, T. Nishiki, and K. Ueyama, *The Chem. Eng. J.*, **12**, 233(1976).
16. I. Kirgios, Diplomarbeit, Universität Hannover (1985).
17. I. Kirgios, H. B. Rhein, R. Hänsel, and K. Schügerl, *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 908(1986).
18. C. J. Geankopolis, "Mass Transport Phenomana", Holt, Rinehard and Winston, NY(1972).
19. T. C. Lo, M. H. I. Baird, and C. Hanson, "Hand-Book of Solvent Extraction", *John Wiley, NY* (1983).
20. R. Treybal, "Liquid Extraction", McGraw Hill Book Comp., NY(1963).
21. V. W. Uhl and J. B. Gray, "Mixing", Academic Press, (1), NY(1966).
22. H. S. Lee and A. S. Kang, "A Study on Reactive Extraction of Citric Acid in Citric-Acetic-Lactic Acid System", *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 90(1994).
23. H. S. Lee, "Extraction of Acetic Acid by Aliphatic Amine Extactants", *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 121(1994).
24. W. Hayduk and H. Laudie, *AIChE J.*, **20**, 611 (1974).