

혼합아민 추출제를 이용한 젖산의 분리특성

홍연기·†홍원희·¹홍태희
한국과학기술원 화학공학과, ¹대전보건대학 식품영양과
(접수 : 1999. 8. 31., 게재승인 : 1999. 10. 4.)

Separation Characteristics of Lactic Acid by Using Mixed Tertiary Amine Extractants

Yeon Ki Hong, Won Hi Hong†, and Tae Hee Hong¹

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea

¹Department of Food and Nutrition, Taejon Health Science College,
77-3, Kayang-dong, Dong-gu, Taejon 300-092, Korea

(Received : 1999. 8. 31., Accepted : 1999. 10. 4.)

Lactic acid is of interested as the raw material of biodegradable polymer. In this study lactic acid was separated by reactive extraction with mixed tertiary amine extractant dissolved in 1-octanol/n-heptane. Mixed tertiary amine extractant was composed of tripropylamine(TPA) and trioctylamine(TOA). The concentration range of lactic acid is ca. 5 wt% which is the concentration of lactic acid obtained from fermentation. Maximum distribution coefficient was obtained at 8:2 weight ratio of TPA/TOA and their extraction efficiencies were above 90%.

Key Words : lactic acid, reactive extraction, mixed amine, chain length

서 론

Lactic acid를 비롯한 카르복실산은 식품, 제약, 화장품 산업 등에 널리 이용되어 왔다. 그러나, 석유합성 고분자의 난분해성으로 인한 환경문제가 커짐에 따라 생분해성 플라스틱에 대한 관심이 증가하면서 생분해성 플라스틱의 원료물질로서의 lactic acid의 중요성이 커지고 있다. 현재, 생분해성 플라스틱의 가격은 기존 플라스틱의 5-10배 정도이므로 적절한 분리정제 공정의 개발을 통한 생산단가의 절감이 요구된다(1, 2).

Lactic acid의 제조는 hydrogen cyanide와 acetaldehyde로부터 합성되는 lactonitrile의 수화반응을 통한 화학적인 공정에 의해 이루어져왔다. 최근에는 glucose와 같은 재생가능한 원료를 *Lactobacillus*류의 박테리아의 발효를 통한 lactic acid의 생산이 이루어지고 있다. 현재, lactic acid 전체 생산량의 약 50% 정도가 발효에 의해서 생산되고 있으나, 이 경우 lactic acid의 낮은 증기압과 배지내의 여러 불순물등으로 인해 분리정제가 쉽지 않다(1).

지금까지 발효에 의하여 생산된 lactic acid의 정제 방법으로는

여과-침전법, 결정화법, 액-액 추출법 등 여러 가지가 있다. 하지만 이러한 정제 방법은 고분자 합성을 위한 단량체 생산의 측면에서 볼 때 높은 생산비용과 더불어 순도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 또한 물리적 액-액 추출법의 경우 사용되는 유기용매가 lactic acid의 회수에 적합하지 않은 것으로 알려져 있는데 이들 유기용매가 가지는 물과의 강한 친화력으로 인한 낮은 분배계수 때문이다.

반응추출은 발효조에서 얻어지는 lactic acid의 정제에 효과적인 공정으로 알려져 있다(3, 4). 반응추출이란 반응성이 강한 추출제를 이용한 분리방법으로서 추출제와 추출대상물질과의 반응에 의해서 반응복합체를 형성시킨 후 이를 유기용매에 녹여내는 공정을 말한다. 반응추출은 추출대상물질이 포함된 수용상과 추출제와 유기용매가 혼합된 유기상으로 구성된다. 반응추출에 이용되는 추출제는 크게 phosphorous계, amine계, 탄화수소계로 나눌 수 있다. 이 중에서 amine계 추출제가 카르복실산의 반응추출에 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 이러한 amine을 이용한 추출은 amine의 염기성을 이용한 것으로 산과 반응하여 염을 형성한다는 사실에 근거해서 행해진다. 기존의 산소를 기본으로 하는 alcohol계 용매를 이용한 물리적인 추출과 amine과 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 amine을 함유한 유기상에서의 추출은 유기

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusong-dong,
Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea
Tel : 042-869-3919, Fax : 042-869-3910
E-mail : whhong@hanbit.kaist.ac.kr

산이 더 이상 산으로 취급되어지지 않고 단지 ammonium 염으로 취급된다. 그래서 추출의 척도가 alkylammonium의 양이온과 산의 라디칼과의 결합정도가 된다. 이러한 amine은 그 추출능이 매우 뛰어나서 큰 분배계수를 가지며 심지어는 amine의 양론적으로 가능한 값을 초과하기도 한다.

반응추출에서는 주로 3차 amine이 사용된다. Ricker(1979) 등은 acetic acid의 반응추출에서 amine의 차수에 따른 추출특성의 변화를 고찰하였다. 그들은 1차, 2차 amine이 3차 amine에 비해 높은 추출효율을 보임에도 불구하고 3차 amine이 반응추출에 가장 적합한 추출제로 결론내렸다. 이는 1차 amine과 2차 amine이 3차 amine에 비해 다소 높은 추출효율을 보이지만 수용상내의 acetic acid와 비가역적인 반응을 일으키므로 추출제의 회수과정에서 가열이 이루어질 경우 amide가 형성되기 때문이다(5).

일반적으로 반응추출에 사용되는 amine은 물리적인 성질 때문에 적절한 유기용매와 혼합하여 사용하게 되는데, 이 때 사용되는 유기용매는 활성용매와 비활성용매로 구분하게 된다. 활성용매란 추출 대상물질과 결합할 수 있는 작용기를 가지거나 극성이 강한 용매를 말하며 alcohol계 및 ketone계 용매가 여기에 해당된다. 비활성용매는 활성용매와 달리 추출 대상물질과 결합할 수 있는 작용기가 없거나 비극성인 용매를 말하는데 n-heptane과 n-hexane이 그 대표적인 예이다.

이들 유기용매는 추출제로 사용되는 amine의 추출능에 영향을 주게 된다. 극성이 강한 활성용매의 경우 amine의 사슬길이가 길수록 추출능이 높아지며 반대로 극성이 없는 비활성 용매의 경우 amine의 사슬길이가 길수록 amine의 추출능은 떨어진다(6). 역추출 효율의 향상과 유기상과 수용상 사이에서 제 3의 상(third phase)이 형성되는 것을 줄이기 위해 반응추출에서는 활성용매와 비활성용매를 혼합하여 사용하게 된다. Bizek 등(1992)은 1-octanol/ n-heptane으로 구성된 혼합 용매에 trialkylamine(TAA)이 포함된 추출용매를 사용하여 lactic acid, malic acid, 그리고 citric acid에 대한 반응추출을 하였다. 그들은 lactic acid와 malic acid에 대해서는 산-아민 복합체의 형태가 1:1, 2:1 그리고 2:2 와 같음을 그들이 세운 모델식에 의해 예측하였다(7). 그리고 Han과 Hong (1996)은 methylene chloride와 n-hexane이 혼합된 혼합용매에 TOA가 포함된 추출용매를 사용하여 lactic acid를 분리하였다(4). 이들 연구를 포함한 대개의 반응추출에서는 단지 한 종류의 amine 추출제만을 이들 혼합용매와 같이 사용하여 왔다. 그러나, 앞에서 기술한 연구결과를 바탕으로하여 상대적으로 사슬길이가 짧은 3차 amine과 사슬길이가 긴 3차 amine을 혼합하여 사용할 경우 그 추출능이 향상될 것으로 기대할 수 있다. 본 연구에서는 3차 amine에서 탄소수가 8개인 TOA이상의 amine을 사용하지 않았다. 탄소수가 8이상인 경우 추출능이 일정해지거나 오히려 떨어지게 되는데 이는 탄소수가 너무 많아질 경우 amine이 가지는 입체장애로 인해서 추출하고자 하는 카르복실산과의 반응성이 떨어지기 때문이다(8).

본 연구에서는 1-octanol과 n-heptane이 혼합된 혼합유기용매에 비교적 사슬길이가 짧은 3차 amine인 TPA와 사슬길이가 긴 TOA를 혼합한 amine 추출제를 사용하여 lactic acid에 대한 추출특성을 고찰하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에서 사용한 amine은 Aldrich사의 tripropylamine(TPA)과

Table 1. Properties of diluent used in this study.

	Dielectric constant	Dipole moment (debyes)
1-Octanol	10.34	1.72
n-Heptane	1.924	0

Janssen사의 trioctylamine(TOA)이며 실험시 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다. 혼합 amine은 무게비율로 2:8에서 8:2로 혼합하여 사용하였다.

반응추출에 사용된 활성용매는 99% 이상의 순도를 가지는 Aldrich사의 1-octanol이며 비활성용매는 Aldrich사의 n-heptane을 추가적인 정제없이 사용하였다. 사용된 활성용매와 비활성 용매의 물성은 Table 1에 나타내었다. 혼합 유기용매는 무게비율로 1-octanol과 n-heptane을 3:7로 혼합하여 제조하였다.

Lactic acid는 Acros사에서 판매되는 20 wt% lactic acid 수용액을 사용하였으며 다양한 농도에서의 실험을 위해서 증류수에 희석시켜 사용하였다.

실험 방법 및 분석

Lactic acid의 반응추출을 위해 준비된 농도의 lactic acid 10 mL와 amine을 포함한 유기상 10 mL를 25 mL 바이얼에 넣고 정해진 온도를 유지하며 1000 rpm으로 2시간 동안 추출하였다. 그리고 추출 후 원심분리기에서 4000 rpm을 유지하면서 15분간 상분리를 실시하였다.

Lactic acid의 농도는 0.1 N NaOH를 사용하여 적정하였으며 지시약으로는 phenolphthalein을 사용하였다(9).

결과 및 고찰

잔류상에서의 lactic acid 농도 및 TPA/TOA 혼합비에 따른 분배계수의 변화

Amine을 추출제로 한 lactic acid의 반응추출은 다음과 같이 이루어지게 된다.

$$pA + q\overline{B} \rightleftharpoons \overline{A_p - B_q} \tag{1}$$

$$pA + q\overline{B} + r\overline{D} \rightleftharpoons \overline{A_p - B_q - D_r} \tag{2}$$

$$A \rightleftharpoons \overline{A} \tag{3}$$

위의 식들에서 A, B, D는 각각 lactic acid, amine, 유기용매를 나타내며 overbar는 유기상을 뜻한다. 식 (2)는 일반적인 반응추출에서 산과 amine이 복합체를 이루는 반응식이다. 그러나, 본 연구에서와 같이 극성이 강한 alcohol계 용매가 포함될 경우 식 (2)와 같이 유기용매의 일부가 acid-amine 복합체와 결합하여 acid-amine-유기용매와 같은 복합체를 형성할 수 있게 된다. 식 (3)은 유기용매 단독에 의한 물리적인 추출을 나타내며 극성유기용매가 많이 사용되지 않을 경우 그 추출량은 식 (1)과 (2)에 의한 추출량에 비해 무시할 수 있다.

Figure 1과 2에서는 lactic acid의 반응추출에서의 평형 곡선과 TPA/TOA 혼합비에 따른 lactic acid의 분배계수를 나타내었다. 분

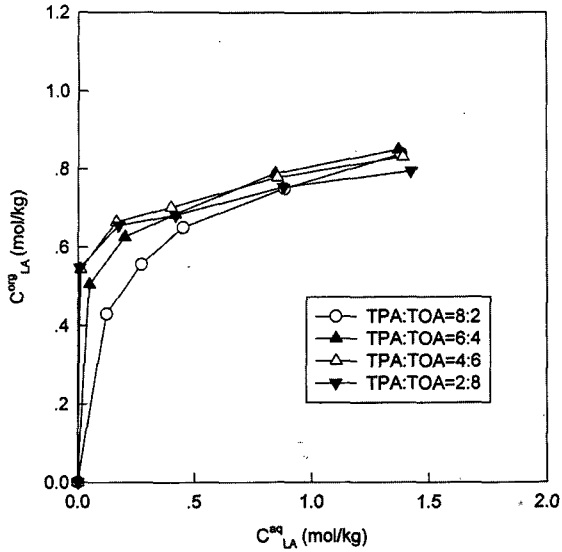


Figure 1. Equilibrium curve of lactic acid in 1.0 mol/kg mixed tertiary amine dissolved in 1-octanol/n-heptane systems.

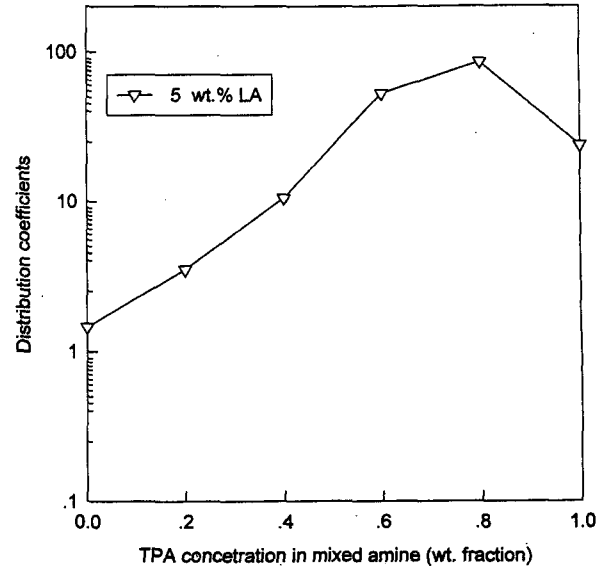


Figure 3. Distribution coefficients at 5 wt% concentration of lactic acid in aqueous solution.

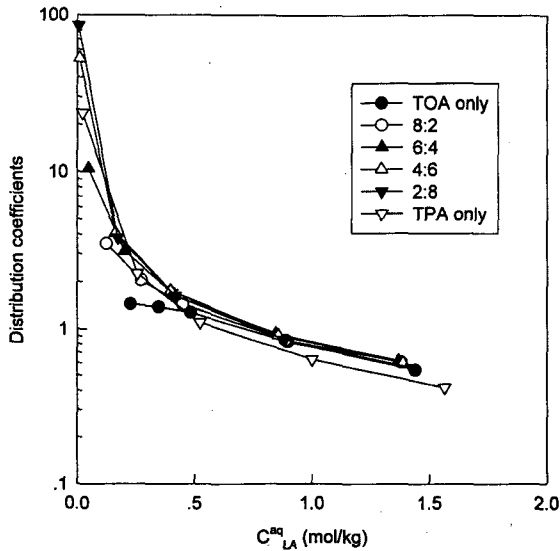


Figure 2. Distribution coefficients at various mixing ratio of TPA/TOA.

배계수는 lactic acid의 농도가 증가할수록 감소하게 되며 10 wt% 이하의 농도영역에서는 그 값이 급격히 증가하게 된다. 낮은 lactic acid 농도영역에서 높은 분배계수를 가지는 이유는 혼합 amine의 강력한 반응성에 근거한다. 그러나, lactic acid의 농도가 높아질수록 amine이 반응할 수 있는 lactic acid의 양에 비해 수용 상에 존재하는 lactic acid의 양이 많지므로 분배계수 값의 변화가 줄어들게 된다. Figure 4에서 다시 고찰하겠지만, 이 경우 1몰의 amine에 대해서 2몰 이상의 lactic acid가 반응하지 않기 때문에 이와 같은 현상이 나타나게 된다.

Figure 3에서는 발효조에서 생산되는 젖산의 농도와 비슷한 5 wt%의 lactic acid 수용액에 대해서 TPA와 TOA의 혼합비에 따른 분배계수의 변화를 나타내었다. 5 wt% lactic acid 수용액에 대해서 TPA/TOA의 비율이 8:2에서 가장 높은 분배계수를 얻을 수 있었다. TOA 단독에 의한 반응추출의 경우 분배계수가 낮음을

알 수 있는데 이는 Tamada와 King(1990)이 n-heptane을 유기용매로 한 Alamine 336에 의한 반응추출결과와 일치한다(10). Alamine 336은 탄소수가 8-10개 사이의 3차 amine은 혼합한 추출용매이다. TOA 단독에 의한 낮은 분배계수는 n-heptane의 영향에 의한 것이다. 이 경우 TOA와 lactic acid간에 형성된 극성 복합체가 n-heptane이 acid-amine 복합체에 대해서 가지는 낮은 용해도에 의해서 유기용매에 용해되지 못하고 복합체끼리 뭉치게 되는 aggregation 형성이 가능하기 때문이다. 또한, 이 결과는 Fahim등(1992)이 acetic acid에 대해서 n-hexane을 유기용매로 하여 TOA를 추출제로 사용한 경우와도 일치하게 된다 (11). Fahim등은 그들이 가정한 acid-amine 복합체 형성에 대한 모델을 통해 그 반응비가 2:7 또는 1:7이 됨을 확인하였다.

그러나, TOA에 비교적 짧은 사슬길이를 가지는 TPA를 첨가하였을 경우 분배계수가 증가하게 되어 8:2로 혼합되었을 경우 가장 높은 분배계수를 가지게 된다. 이때의 TPA와 TOA의 혼합비는 1-octanol과 n-heptane의 혼합비와 거의 유사하다. 이는 TPA와 TOA가 1-octanol과 n-heptane에 대해서 서로 다른 추출능을 가지기 때문에 가능하다. 1차 또는 2차 amine의 경우 amine의 사슬길이에 따른 추출능의 변화가 크지 않지만 3차 amine의 경우는 사슬길이에 따른 추출능의 변화가 큰 것으로 보고되어 있다(5). 또한, amine의 사슬길이에 따른 추출능의 변화는 amine과 혼합되는 유기용매의 극성에 따라 달라지게 된다. 1-octanol과 같은 극성용매에서의 추출능은 amine의 사슬길이가 길수록 커지게 된다. 사슬길이가 서로 다른 3차 amine을 추출제로 이용한 반응추출에서 추출능은 tripropylamine(TPA)<tributylamine(TBA)<tripentylamine(TPeA)<trioctylamine(TOA)의 순서로 커지게 된다. 이는 다른 극성 용매에서도 마찬가지로의 결과를 보였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그러나, n-heptane에서는 추출능이 위의 순서와는 반대로 TPA>TBA>TPeA>TOA의 순서로 감소하게 된다(6). 반응추출에서는 amine과 카르복실산이 반응하여 형성된 acid-amine복합체가 극성을 가지게 되는데 이들이 비극성의 유기용매에 용해되지 못하고 복합체끼리 서로 뭉치게 되어 cluster를 형성하기 때문이다.

Table 2. Reactive extraction of lactic acid using various amines in chloroform.

Tertiary amine	Extraction efficiency(%)	Distribution coefficient	Loading Z
TBA	60.11	1.51	0.608
TPeA	70.74	2.42	0.73
TOA	90.40	9.44	0.94

initial lactic acid concentration in aqueous phase= 10 wt%

이렇게 될 경우 수용상의 카르복실산과 반응할 수 있는 free amine의 양이 줄어들게 되고 또한 복합체의 용해도도 떨어지게 되어 추출능이 낮아지게 된다. 따라서, 본 연구에서와 같이 극성 용매와 비극성 용매를 혼합하였을 경우 이와 비슷한 혼합비로 짧은 사슬 amine과 긴 사슬 amine을 혼합하게 되면 그 추출능이 단일한 amine을 사용하였을 경우보다 커지게 되는 것이다.

Loading 값의 변화에 대한 해석

본 연구에서는 loading(Z)값을 다음과 같이 정의하였다.

$$Z = \frac{C_{LA}^{org}}{C_{B,i}} \tag{4}$$

위 식에서 C_{LA}^{org} 는 유기상에서의 lactic acid의 농도이고 $C_{B,i}$ 는 초기에 유기상에 포함된 amine의 농도이다. Z값이 1보다 클 경우를 overloading이라고 하며 1몰의 amine에 1몰 이상의 lactic acid가 복합체를 형성한 경우를 말하며 Z값이 1보다 작을 경우에는 각각의 amine마다 lactic acid가 모두 반응하지 않았음을 의미한다. 이런 경우는 amine의 농도에 비해 lactic acid의 농도가 낮거나 amine과 lactic acid의 반응 몰수에 있어서 amine의 몰수가 큰 것을 의미한다.

Figure 4에서는 초기 수용상에서의 lactic acid 농도에 대해서 loading값을 나타내었다. Loading값은 초기수용상의 농도에 따라 그 값이 증가함을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 loading값은 1을 넘지 않는다. 이는 한 분자의 amine에 대해 여러 분자의 lactic acid가 결합하지 않음을 의미한다. 또한 TPA/TOA의 비가 8:2 근처의 loading값이 가장 큰 것을 알 수 있다. 이는 이와 같은 amine의 혼합비에서 amine의 추출능이 가장 좋음을 의미한다.

반응추출 효율

추출효율(E)은 다음과 같이 정의하였다 (4).

$$E(\%) = \frac{C_{LA,i}^{aq} - C_{LA}^{raff}}{C_{LA,i}^{aq}} \times 100 \tag{5}$$

여기에서 $C_{LA,i}^{aq}$ 는 초기 수용상에서의 lactic acid의 농도이며 C_{LA}^{raff} 는 잔류상에서의 lactic acid의 농도이다.

Figure 5에서 보듯이 lactic acid의 추출효율은 수용상에 포함된 lactic acid의 농도가 증가함에 따라 감소한다. TPA/TOA의 혼합비에 따른 추출효율을 비교해 보면 그 비가 6:4 또는 8:2에서 최대 값을 가진다. 특히 초기 lactic acid의 농도가 5 wt% 이하일 경우 추출효율이 90% 이상인 것을 볼 때 본 연구에 사용된 혼합 아민이 발효에 의해 제조된 lactic acid의 정제에 적합함을 알 수 있다.

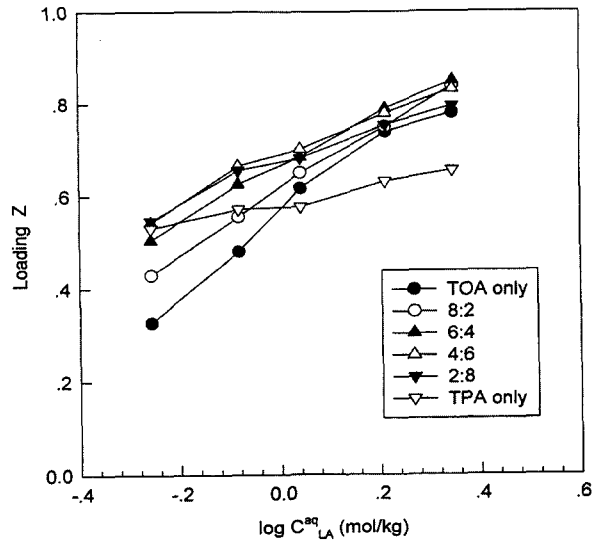


Figure 4. Loading value in reactive extraction of lactic acid by using mixed tertiary amine.

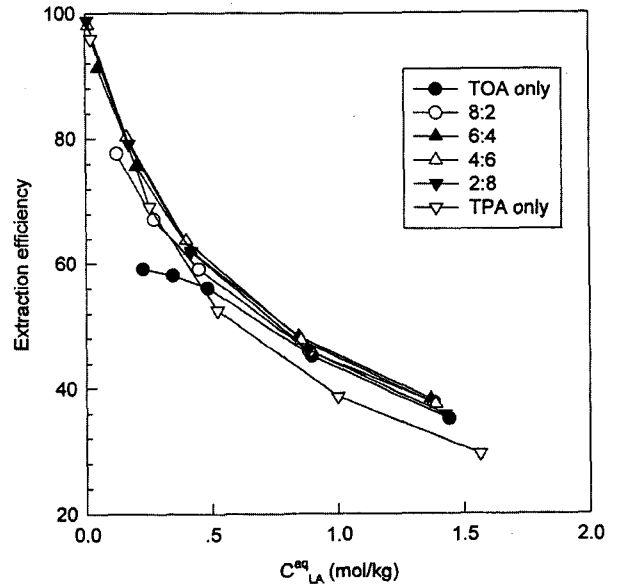


Figure 5. Extraction efficiency at various mixing ratio of TPA/TOA.

Lactic acid와 succinic acid의 추출 특성 비교

lactic acid의 반응추출에 사용된 혼합아민이 다른 carboxylic acid의 반응추출에도 마찬가지로 적용될 수 있는지의 여부를 알아보기 위해 succinic acid에 대한 반응추출실험을 수행하여 그 결과를 비교하였다. succinic acid는 lactic acid와 달리 carboxyl group이 두 개가 붙어 있는 2가 산이다.

Figure 6에서 보듯이 비슷한 초기 농도에 대해서 젯산이 숙신산에 비해 높은 추출 분배계수를 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 같은 추출 용매에 대해서 산성이 강한 산일수록 추출능이 좋으며 이에 대한 척도는 pK_A 값이다(10). lactic acid의 경우 pK_A값이 3.858이며 숙신산의 경우 pK_{A1}값이 4.207 그리고 pK_{A2} 값은 5.635로서 그 값이 lactic acid에 비해 높아서 그 추출능이 떨어진다. 하지만 Figure 7에서 보듯이 lactic acid의 반응추출에서와 마찬가지로

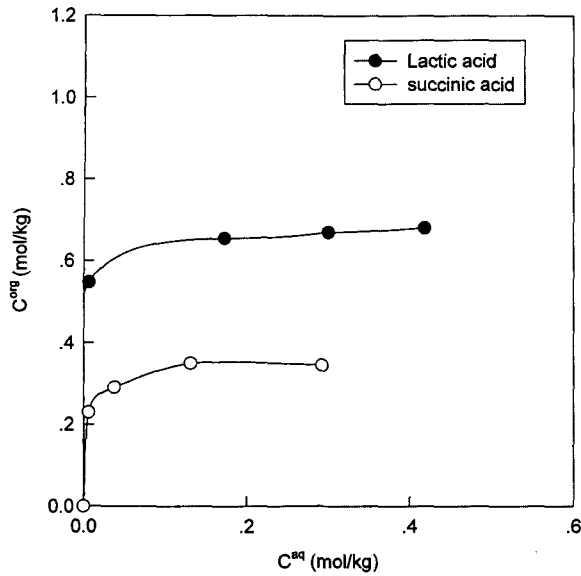


Figure 6. Comparison of equilibria for lactic acid and succinic acid.

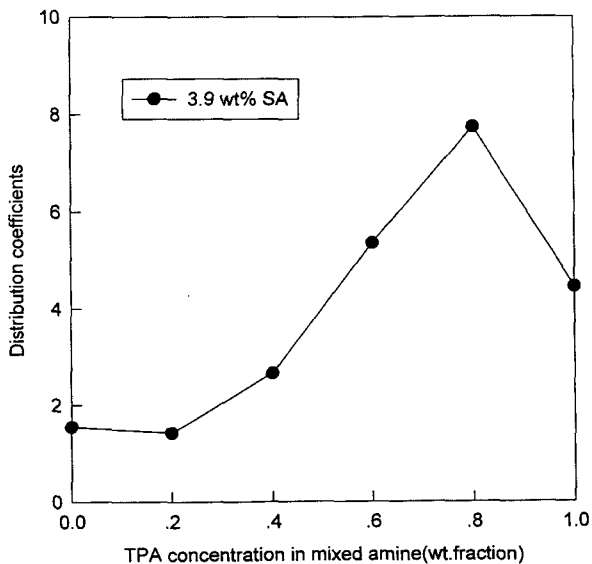


Figure 7. Distribution coefficients at 3.9 wt% concentration of succinic acid in aqueous solution.

지로 succinic acid의 경우에서도 혼합 amine를 추출제로 사용했을 때 기존의 단일한 amine을 추출제로 사용한 경우보다 높은 분배 계수를 가짐을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 개발된 혼합아민을 이용한 반응추출법은 일반적인 카르복실산의 분리에 적용이 가능함을 알 수 있다.

제 3의 상형성 및 상분리 시간

유기용매에 긴사슬 3차 amine을 이용한 카르복실산의 반응추출에 있어서 유기상으로의 acid의 농도가 높아질 경우 유기상과 수용상 사이에 제 3의 상이 형성되게 된다. 이 상은 높은 rpm을 가지는 원심분리기에서조차도 분리가 되지 않을 뿐아니라 추출공정의 제약조건이 되기도 한다. 이러한 제 3의 상의 형성은 원활한 공정 조업을 위해서도 피해야 한다(12). 제 3의 상형성은

1-octanol, chloroform과 같은 극성이 강한 활성용매를 유기상에 도입함으로써 어느 정도 극복될 수 있다고 알려져 있다.

본 연구를 통해서 긴 사슬 amine 추출제에 짧은 사슬 amine을 도입할 경우 제 3의 상형성이 거의 없어짐을 알 수 있었다. 제 3의 상형성은 강력한 교반을 통한 추출 후에 구름모양의 흰 거품이 형성된 것을 관찰함으로써 알 수 있는데 본 실험에서는 관찰되지 않았다. 또한 제 3의 상형성을 방지하게 되면 수용상과 유기상을 분리하기가 용이해지며 아울러 상분리에 요구되는 시간을 줄일 수 있다는 장점도 가질 수 있게 된다.

추출된 lactic acid의 회수 및 실제발효액에서의 반응추출

반응추출에 의해 추출된 lactic acid의 회수는 활성용매의 조성을 변화시키거나 온도를 변화시키므로서 추출평형곡선을 이동시킴으로써 가능하다. 이때, 조성의 변화에 의한 방법을 diluent-swing-regeneration(DSR)이라 하고 온도 변화에 의한 방법을 temperature-swing-regeneration(TSR)이라 한다. 또한 DSR과 TSR을 복합하여 단종류 장치에서 적절한 온도를 유지하면서 활성용매의 조성을 바꾸어줌으로써 추출된 젖산을 회수할 수 있다.

실제 발효액에 반응추출을 적용함에 있어서의 극복해야될 문제점은 발효액내에 존재하는 다른 불순물들이다. 그중에 대표적인 것이 lactic acid이외의 다른 유기산이나 glucose등이다. 반응추출에 사용되는 추출제가 발효액에 성공적으로 적용되기 위해서는 추출하고자 하는 lactic acid에 대한 선택성이 문제가 된다. 다른 유기산에 대해서 lactic acid을 선택적으로 추출하기 위해서는 pH등을 적절히 조절해줌으로써 가능하며 이에 대한 연구는 진행중이다.

요 약

최근 들어 카르복실산 중에서 lactic acid는 생분해성 고분자의 원료물질로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 혼합 3차 amine 추출제를 이용한 반응추출을 통해 lactic acid를 정제하였다. 다양한 TPA/TOA 혼합비에 따라 lactic acid의 분배계수를 얻었으며 그 결과 8:2의 혼합비에서 최대의 분배계수를 얻을 수 있었다. 또한 발효조에서 생산되는 lactic acid를 대상으로 하였을 때 혼합 3차 amine을 사용할 경우 추출효율이 90% 이상이 되는 것을 볼 때 본 연구에 사용된 혼합 3차 amine이 발효 lactic acid의 정제에 적합한 추출제임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 최종일, 홍원희 (1999), 회분식 반응종류에 의한 lactic acid의 분리, *한국생물공학회지*, 14(2), 220-224.
2. Kirk, R. E. and D. F. Othmer(Eds.) (1979), Encyclophedia of Chemical Technology, 3rd ed, vol 21, Wiley & Sons, NY.
3. Schuegerl, K., R. Hansel, E. Schlichting, and W. Halwachs (1988), Reactive Extraction, *Int. Chem. Eng.*, 28, 393-405.
4. Han, D. H. and W. H. Hong (1996), Reactive Extraction of Lactic Acid with Trioctylamine(TOA)/Methylene chloride(MC)/n-Hexane, *Sep. Sci. Techn.*, 31(8), 1123-1135.
5. Ricker, N. L., J. N. Michaels, and C. J. King (1979), Solvent Properties of Organic Bases for Extraction of Acetic Acid from Water, *J. Sep. Proc. Technol.*, 1(1), 36-41.
6. Hong, Y. K. and W. H. Hong (1999), Equilibrium Studies on

- the Reactive Extraction of Succinic Acid from Aqueous Solutions with Tertiary Amines, *Biopro. Eng.* (in press)
7. Bizek, A., J. Honacek, R. Rericha, and M. Kousova (1992), Amine Extraction of Hydroxycarboxylic acids. 1. Extraction of Citric Acid with 1-Octanol/n-Heptane Solutions of Trialkylamine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1554-1562.
 8. Marcus, Y. and A. S. Kertes (1969), Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley & Sons, NY.
 9. Hong, Y. K. and W. H. Hong (1999), Reactive Extraction of succinic acid with TPA in various diluents, *Biopro. Eng.* (in press).
 10. Tamada, J. A., A.S. Kertes, and C. J. King (1990), Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants 1, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1319-1326.
 11. Fahim, M. A., A. Qader, and M. A. Hughes (1992), Extraction Equilibria of Acetic acid and Propionic Acids from Dilute Aqueous Solution by Several Solvents, *Sep. Sci. Techn.*, **27**, 1809-1821.
 12. Heyberger, A., J. Prochazka, and E. Volaufova (1998), Extraction of Citric Acid with Tertiary Amine-Third-Phase Formation, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 515-521.