

## 아민계 추출제를 이용한 숙신산의 반응추출 및 말산과의 추출특성 비교

<sup>1</sup>홍연기 · †홍원희

<sup>1</sup>충주대학교 화학공학과, 한국과학기술원 생명화학공학과  
(접수 : 2003. 10. 2., 게재승인 : 2004. 2. 26.)

### Reactive Extraction of Succinic Acid by Amine Extractants and Comparison of Extraction Characteristics of Maleic Acid

Yeon Ki Hong<sup>1</sup> and Won Hi Hong<sup>†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Chungju National University, 123, Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

<sup>†</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received : 2003. 10. 2., Accepted : 2004. 2. 26.)

Succinic acid is of interested as the raw material of biodegradable polymer. In this study, succinic acid was separated by reactive extraction using amine extractants such as TOA (trioctylamine) and Aliquat 336. The extractability of TOA for succinic acid was higher than that of Aliquat 336. The distribution of succinic acid into organic phase was decreased with increasing pH in aqueous phase. However, the effect of pH on the extractability of Aliquat 336 was little. In the case of maleic acid which has similar structure to succinic acid, the extractability for maleic acid was higher than that for succinic acid. It was mainly due to the difficulty of deprotonation of second carboxylic group by intramolecular hydrogen bonding.

**Key Words** : Succinic acid, reactive extraction, amine, dissociation of acid

#### 서론

Succinic acid는 tricarboxylic acid cycle (TCA)의 중간체로 생산되거나 혐기성 대사의 발효생성물 중의 하나로서 생산된다(1). 많은 혐기성 미생물들이 그들의 대사과정의 최종적인 주요 생성물로서 succinic acid를 생산한다. 기존의 succinic acid 제조는 maleic anhydride를 원료물질로 해서 수소첨가 반응과 수화 반응을 통한 화학적 공정을 통해 이루어져 왔다. 그러나 근래에 들어 glucose와 같은 재생가능한 원료를 이용한 발효공정을 통한 숙신산의 생산이 연구되고 있다. Glassener 등과 Lee 등은 *Anaerobiospillum succiniproducens*에 의한 발효 공정을 통한 succinic acid의 생산을 연구하였다(2, 3). 그러나, 발효로부터 얻어진 succinic

acid의 경우 succinic acid가 가지는 낮은 증기압, 배지 내의 여러 가지 불순물로 인해서 발효액으로부터의 분리가 쉽지 않다(4).

지금까지 발효에 의하여 생산된 succinic acid의 정제 방법으로는 여과-침전법, 결정화법, 물리적인 액-액 추출법 등이 있으나 이러한 정제 방법은 순도가 낮고 높은 정제 비용이 든다는 단점이 있다.

반응추출은 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 탄소에 결합된 산소를 가진 추출제, phosphorus계 추출제, 그리고 amine계 추출제로 나눌 수 있다. 이 중에서 amine계 추출제가 카르복실산의 반응추출에 가장 적합한 것으로 알려져 있다(5). 이러한 amine을 이용한 추출은 amine의 염기성을 이용한 것으로 이들이 산과 반응하여 염을 형성한다는 사실에 근거해서 행해진다. 기존에 사용된 산소를 기본으로 한 alcohol계 용매는 물리적인 용해도 차이를 이용한 추출법으로써 amine과 같은 질소를 기본으로 한

<sup>†</sup> Corresponding Author : Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

Tel : +82-42-869-3919, Fax : +82-42-869-3910

E-mail : whhong@kaist.ac.kr

반응추출과는 수용상에서 유기상으로 산이 전달될 때 산의 양성자 거동에 있어서 차이점을 가진다. 즉, 산소를 기본으로 한 용매에서는 수용상에서의 산의 세기와 유기상에서의 수소결합의 세기가 추출의 척도이지만 amine을 함유한 유기상으로의 추출은 카르복실산이 더 이상 산으로 취급되어지지 않고 단지 ammonium 염으로 취급된다는 것이다. 그래서 추출 척도가 alkylammonium의 양이온과 산의 라디칼과의 결합 정도가 된다. 이러한 amine은 그 추출능이 매우 뛰어나서 카르복실산에 대한 큰 분배계수를 가지며 심지어는 amine의 양론적으로 가능한 값을 초과하기도 한다(6). 반응추출은 다른 분리 방법과 비교하여 추출 후에 역추출을 실시하여 유기용매를 재활용하여 사용할 수 있으며, 선택도가 매우 높아 높은 추출 효율을 보이고 또한 적절한 용매의 선택은 기존의 분리방법보다 에너지를 절감시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(7).

지금까지 수용액에서 카르복실산을 분리하기 위해서 반응추출을 적용한 다양한 연구결과가 보고되어왔다. Jagirdar 와 Sharma는 다양한 카르복실산을 수용상으로 분리하기 위해서 tri-n-octylamine (TOA)과 물에 섞이지 않는 유기용매를 유기상으로 한 추출을 행하였다(8). Bizek 등은 trialkylamine이 용해된 1-octanol/n-heptane계를 이용하여 citric acid에 대한 반응추출을 실시하였으며 Heyberger 등은 3차 amine계 추출제를 이용하여 citric acid에 대한 반응추출 특성을 고찰하였다(9, 10). 최근에는 계면활성제로 고정화시킨 용매계를 이용한 succinic acid의 반응추출에 대한 연구와 이성분 이상의 다성분계 카르복실산 계에서의 특정 카르복실산에 대한 선택적인 추출이 보고된 바 있다(11, 12).

본 논문에서는 3차 amine과 4차 amine염을 이용하여 수용상에서의 초기 succinic acid의 농도와 수용상의 pH 변화에 따른 추출 특성을 고찰하였다. 아울러 succinic acid와 유사한 구조를 가지는 maleic acid의 추출특성을 succinic acid의 추출특성과 비교함으로써 2가 카르복실산의 구조적 특성과 추출능과의 관계를 살펴보았다.

## 재료 및 방법

### 실험재료

본 실험에서 사용한 3차 amine은 Aldrich사의 제품이며 99% 이상의 순도를 가진다. 모든 3차 amine은 실험시 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다. 4차 amine염으로서는 Aldrich사의 Aliquat 336을 사용하였다. Aliquat 336은 3차 amine 혼합물인 Alamine 336을 메틸화반응시켜 얻어진다.

반응추출에 사용된 희석제는 99% 이상의 순도를 가지는 Aldrich사의 1-octanol과 n-heptane이다. 유기상에서 희석제는 amine계 추출제의 점도를 감소시켜 공정을 용이하게 하고 산-아민 복합체를 용해시키는 역할을 한다.

Succinic acid 수용액은 SIGMA사에서 판매하는 순도 99.9% succinic acid 결정을 증류수에 용해시켜 제조하였다. 실제 succinic acid 발효에서 생산되는 발효액에서의 succinic acid의 농도가 50 g/L임을 고려하여 succinic acid 수용액을 제조하였다.

succinic acid와의 추출특성 비교를 위해 사용된 maleic acid

는 SIGMA사 제품이며 순도는 99.9% 이상이다.

### 실험 방법 및 분석

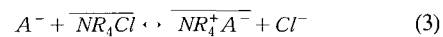
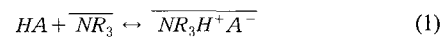
Succinic acid 와 maleic acid 수용액에 대한 반응추출은 준비된 농도의 수용상 10 ml와 amine을 포함한 유기상 10 ml를 25 ml 바이알에 넣고 정해진 온도를 유지하며 1000 rpm으로 2시간 동안 교반하여 수행하였다. 추출 후 원심분리기에서 4000 rpm을 유지하면서 15분간 상분리를 실시하여 잔류수용상과 잔류 유기상을 분리하였다.

Succinic acid 및 maleic acid의 농도를 결정하기 위해서 HPLC를 사용하였다. HPLC에 장착된 column은 Hercules사의 Aminex HPX-87H (300 mm × 7.8 mm)이며 이동상은 0.01 N의 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub> 수용액이다.

## 결과 및 고찰

### 3차 amine 및 4차 amine염에 의한 숙신산의 반응 추출 특성

일반적으로 3차 amine 및 4차 amine염을 추출제로 한 카르복실산의 반응추출은 다음의 반응들을 통해 이루어진다 (13, 14).



여기에서 overbar는 유기상을 의미하며 카르복실산과 amine간의 반응 stoichiometry는 고려하지 않았다. 식 (1)과 (2)는 각각 비해리산과 3차 amine 또는 4차 amine염 간의 반응 복합체 형성을 나타내었다. 그리고 식 (3)은 해리된 산과 4차 amine염 간의 이온교환 반응을 나타내었다. 이들 반응은 succinic acid나 maleic acid와 같은 2가 카르복실산 (H<sub>2</sub>A)에 대해서도 성립한다.

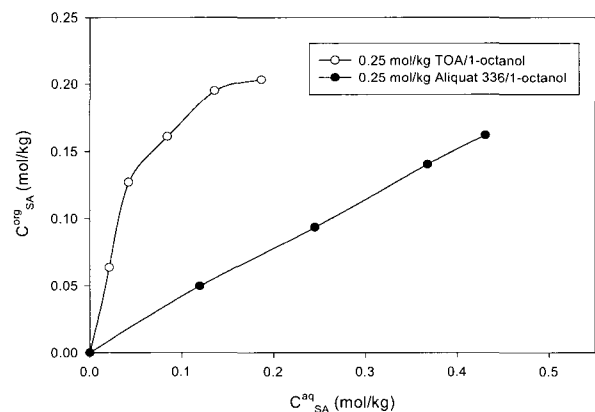


Figure 1. Equilibrium distribution of succinic acid in 0.25 mol/kg TOA/1-octanol and 0.25 mol/kg Aliquat 336/1-octanol.

Fig. 1과 2에서는 3차 amine인 TOA와 4차 amine염인 Aliquat 336에 의한 succinic acid의 반응추출 평형 곡선을 나타내었다. 유기상으로의 succinic acid의 분배정도 (곡선의 기울기)는 수용상의 농도가 낮을수록 증가함을 알 수 있으며 그 이유는 초기 수용상에서의 succinic acid의 농도가 높아질수록 amine이 반응할 수 있는 succinic acid의 양에 비해 수용상에 존재하는 succinic acid의 양이 많아지기 때문이다. 또한 TOA가 Aliquat 336에 비해서 amine의 농도와는 무관하게 추출능이 높음을 알 수 있다. 대개 Aliquat 336이 반응추출에 사용되는 이유는 3차 amine류와는 달리 해리된 형태의 카르복실산과의 결합이 가능하기 때문이다. 그러나 Aliquat 336과 같은 4차 amine염은 그 자체가 가지는 입체장애로 인하여 3차 아민에 비해 카르복실산과의 결합이 어려우므로, 3차 amine에 비해 그 추출능은 떨어지게 된다.

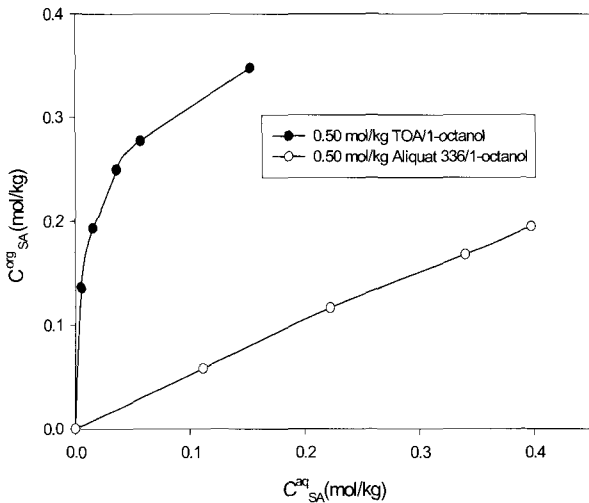


Figure 2. Equilibrium distribution of succinic acid in 0.50 mol/kg TOA/1-octanol and 0.50 mol/kg Aliquat 336/1-octanol.

Fig. 3에서는 수용상의 pH에 따른 succinic acid에 대한 분배계수 변화를 나타내었다. 추출평형에 도달한 후에 succinic acid가 수용상과 유기상에 분배되는 정도를 나타내기 위한 분배계수는 다음과 같이 정의된다.

$$D_i = \frac{C_i^{org}}{C_i^{aq}} \quad (4)$$

여기에서  $C_i^{org}$ 는 평형에 도달한 유기상에서의  $i$ 성분의 농도 (mol/kg)이며  $C_i^{aq}$ 는 평형에 도달한 수용상 즉 잔류상에서의  $i$ 성분의 농도를 말한다. 그림에서 보듯이 분배계수는 pH가 증가함에 따라 낮아지며 특히 succinic acid의  $pK_{A1}$ 값 ( $pK_{A1} = 4.207$ ,  $pK_{A2} = 5.635$ )을 전후로 하여 급격한 변화가 발생함을 알 수 있다. 이는 3차 amine의 경우 비해리산과의 반응만 존재하므로  $pK_A$ 값 이상의 pH에서는 거의 모든 succinic acid가 해리된 형태로 존재하기 때문이다. 즉, pH값이 증가한다는 것은 해리산의 농도가 증가한다는 것이며 이에 따라 3차 amine이 반응할 수 있는 site를 가진 succinic acid가 존재하지 않음을 의미한다.

이와는 달리 4차 amine 염인 Aliquat 336이 사용된 Fig. 4에서는 pH변화에 따른 분배계수의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. Aliquat 336 자체가 succinic acid에 대한 추출능이 그다지 크지 않다는 사실과 더불어 succinic acid의 해리 여부가 추출능에 큰 영향을 주지 않기 때문에 분배계수의 변화는 크지 않다. 여타 카르복실산에 대한 반응추출에 대해서 마찬가지로 결과가 Yang등에 의해 보고된 바가 있다(14).

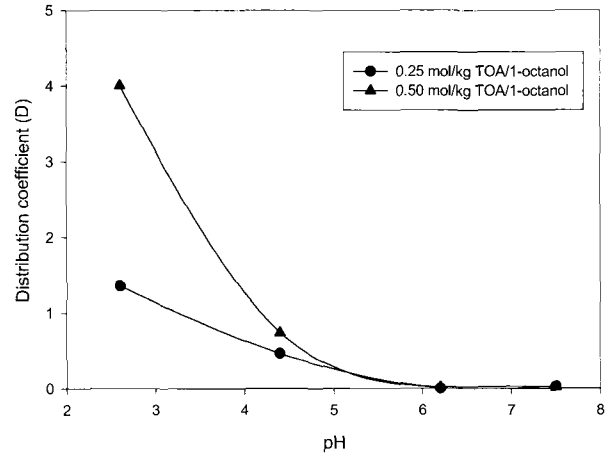


Figure 3. Effect of pH on the distribution coefficient for succinic acid in 0.50 mol/kg TOA/1-octanol (initial succinic acid concentration in aqueous phase=50 g/L).

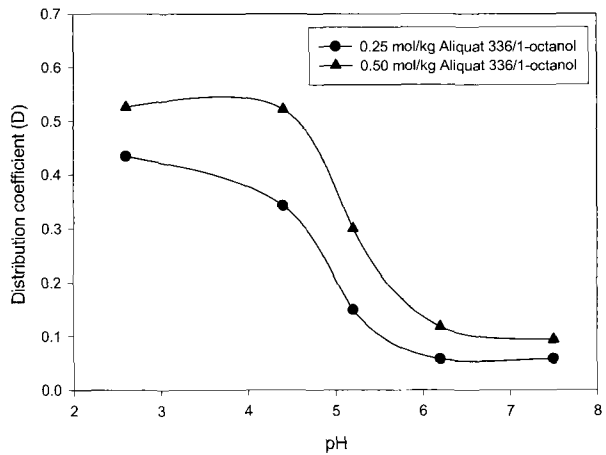


Figure 4. Effect of pH on the distribution coefficient for succinic acid in 0.50 mol/kg Aliquat 336/1-octanol (initial succinic acid concentration in aqueous phase=50 g/L).

**Succinic acid와 maleic acid 간의 추출평형 비교**

Succinic acid (butenedioic acid)와 유사한 구조를 가지는 2가 카르복실산으로는 fumaric acid (trans-butenedioic acid)와 maleic acid (cis-butenedioic acid)를 들 수 있다. succinic acid의 경우 중심에 있는 C-C 결합을 중심으로 2개의 카르복실기가 있고 이들은 이들이 포함된 유기상 또는 수용상 계의 특성에 따라 회전을 할 수 있다. 반면 fumaric acid와 maleic acid의 경우는 C=C 결합을 중심으로 해서 2개의 카르복실

산이 trans, cis 위치로 각각 고정된 구조를 가지고 있다. 2가 카르복실산에서의 구조적 특성에 따른 추출 특성을 비교하기 위해 maleic acid에 대한 반응추출을 실시하였다. fumaric acid의 경우 물에 대한 낮은 용해도로 인하여 본 실험에서는 제외되었다.

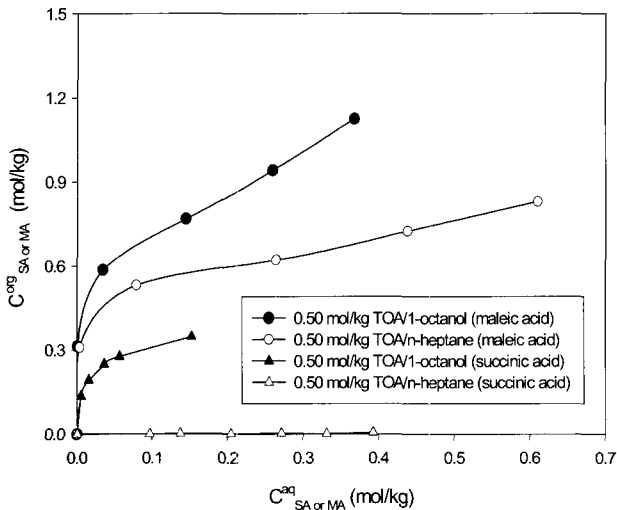


Figure 5. Comparison of equilibria for succinic acid and maleic acid in 0.50 TOA/diluent.

Fig. 5에서는 TOA를 1-octanol과 n-heptane에 각각 용해시킨 유기상을 이용하여 succinic acid와 maleic acid간의 추출 특성을 비교하였다. 그림에서 보듯이 succinic acid에 비해 maleic acid에 대한 추출능이 더 높음을 알 수 있다. succinic acid와 maleic acid는 앞서 서술한 바와 같이 서로 다른 기하학적인 특성을 가지고 있다. 즉, 이들은 모두 4개의 탄소를 가지고 있으며 각각의 중심에 있는 C - C 또는 C = C 결합에 대한 두 개의 카르복실기의 회전자유도 및 기하학적 대칭성은 다르다. 그러므로 이들 분자가 분자 내 수소결합 (intramolecular hydrogen bonding)을 이루는 정도는 차이가 나게 된다(15). bimalate 음이온의 경우 강한 분자 내 수소결합을 이룰 수 있는데 이는 C = C 결합을 사이에 두고 두 개의 카르복실기가 마주하고 있는 cis 구조를 이루고 있기 때문이다. 그러나 succinic acid에서의 bisuccinate 음이온의 경우 C - C결합을 축으로 한 카르복실기의 회전정도에 의해 분자내 수소결합이 가능하게 되며, 이는 회석제의 극성에 따라 다르게 나타난다. maleic acid에서는 분자 내 수소결합이 두 번째 카르복실기의 deprotonation을 어렵게 하여 산-아민 복합체의 결합이 succinic acid에 비해 용이하게 된다. 왜냐하면 3차 amine은 비헤리산과의 결합만이 가능하기 때문이다. 따라서 같은 유기상에 대해서 maleic acid에 대한 추출능이 succinic acid에 비해 높게 된다.

**추출된 succinic acid의 회수 및 실제 발효조건을 고려한 반응추출**

반응추출에 의해 추출된 succinic acid의 회수는 활성용매의 조성을 변화시키거나 온도를 변화시킴으로써 추출평형곡

선을 이동시켜 이루어진다. 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 단증류 장치에서 적절한 온도를 유지하면서 활성용매의 조성을 바꾸어줌으로써 succinic acid를 회수할 수 있다.

Fig. 6에서는 활성용매인 1-octanol과 비활성용매인 n-heptane을 혼합한 혼합회석제에서 활성용매의 조성 변화에 따른 succinic acid의 추출효율 변화를 나타내었다. 그림에서 추출효율은 활성용매의 조성이 감소할수록 감소하게 된다. 또한 조성변화에 따른 추출효율의 변화가 그림에 표시한 정도로 크기 때문에 이와 같은 결과를 추출된 succinic acid의 회수공정에 적용할 수 있다.

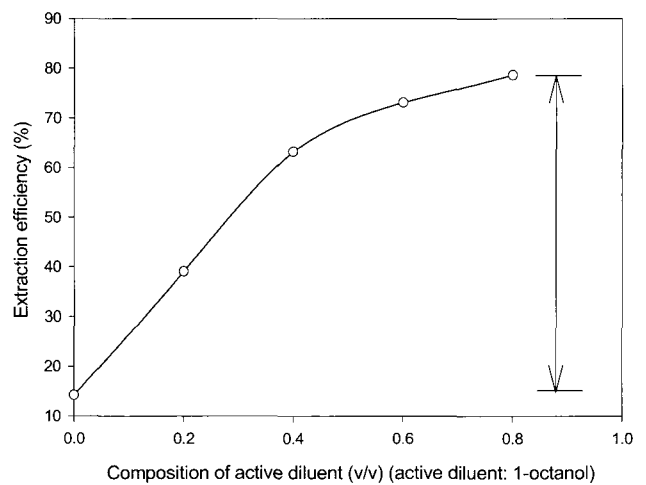


Figure 6. Effect of the active-inactive diluent composition on the extraction efficiency for succinic acid (0.50 mol/kg TOA dissolved in 1-octanol/n-heptane).

대부분의 succinic acid 생산을 위한 발효공정의 경우 조업 pH가 중성 내지는 약산성에서 이루어진다. 이를 고려하면 반응추출 공정 역시 중성 또는 약산성 pH에서 조업되는 것이 바람직하다. 그러나 반응추출에 널리 사용되는 3차 amine의 경우 산성 pH에서 높은 추출능을 나타내기 때문에 이를 개선하기 위한 노력이 필요하다. 일부 연구에 의하면 동시추출 발효공정 (in-situ extractive fermentation)을 위해 발효조의 pH를 좀 더 산성에 가깝게 두고 운전하는 경우도 있는 것으로 보고되었다(16). 그러나, 산성 영역으로의 pH 변화는 반응추출에는 적합할지 모르나 발효 수율에는 좋은 영향을 주지 못하므로 궁극적인 해결책이 될 수는 없다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 4차 amine염을 카르복실산 반응추출 공정에 적용하고자 하나 3차 amine에 비해 추출능이 떨어질 수 있었다. 따라서 실제 발효공정에 있어서의 pH 조건과 유사한 조건에서의 반응추출 공정의 조업이 필요하다고 볼 때 pH에 덜 민감하면서 높은 추출능을 보이는 추출제의 개발이 필요하다고 할 수 있으며 이에 대한 연구는 진행 중에 있다.

## 요 약

최근 들어 succinic acid는 기존의 용도 이외에도 생분해성 고분자의 원료물질로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 3차 amine인 TOA와 4차 amine 염인 Aliquat 336을 이용하여 succinic acid에 대한 반응추출을 실시하였다. 그 결과 Aliquat 336에 비해 TOA의 추출능이 더 높은 것으로 확인되었다. 또한 pH에 따른 추출능의 변화는 TOA, Aliquat 336 모두 pH 증가에 따라 추출능이 감소하는 것으로 나타났으며 Aliquat 336의 경우 pH의 영향은 TOA에 비해 적음을 알 수 있었다. succinic acid와 기하학적으로 다른 구조를 가지는 maleic acid의 경우 분자 내 수소 결합으로 인한 두 번째 카르복실기의 deprotonation이 어렵게 되므로 succinic acid에 비해 추출능이 좋은 것으로 나타났다.

## REFERENCES

1. Zeikus, J. G., M. K. Jain, and P. Elankovan (1999), Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial product, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **51**, 545-552.
2. Glassener, D. A., P. Elankovan, D. R. Beacom, and K. A. Berglund (1995), Purification process for succinic acid produced by fermentation, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **51/52**, 73-82.
3. Lee, P. C., W. G. Lee, S. Kwon, S. Y. Lee, and H. N. Chang (1999), Succinic acid production by *Anaerobiospirillum succiniciproducens*: Effect of the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> supply and glucose concentration, *Enzyme Microb. Technol.* **24**, 549-554.
4. Hong, Y. K., W. H. Hong, and Y. K. Chang (2001), Effect of pH on the extraction characteristics of succinic acid and formic acid with tri-n-octylamine dissolved in 1-octanol, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **6**, 347-351.
5. Hong, Y. K. and W. H. Hong (2000) Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine(TPA) in various diluents, *Biopro. Eng.* **22**, 281-284.
6. Hong, Y. K., W. H. Hong, and T. H. Hong (1999), Separation characteristics of lactic acid by using mixed tertiary amine extractants, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.* **14**, 566-571.
7. Hong, Y. K., W. H. Hong, and D. H. Han (2001), Application of reactive extraction of recovery of carboxylic acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **6**, 386-394.
8. Jagirdar, G. C. and M. M. Sharmar (1980), Recovery and separation of mixtures of organic acids from dilute aqueous solutions, *J. Sep. Proc. Technol.* **1**, 40-43.
9. Bizek, V., J. Horacek, M. Kousova, A. Heyberger, and J. Prochazka (1992), Mathematical model of extraction of citric acid with amine, *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1433-1440.
10. Heyberger, A., J. Prochazka, and E. Volaufova (1998), Extraction of citric acid with tertiary amine-Third-phase formation, *Chem. Eng. Sci.* **53**, 515-521.
11. Kim, B. S., Y. K. Hong, and W. H. Hong (2002), Effect of pH on the extraction characteristics of succinic acid and the stability of colloidal liquid aphrons, *Kor. J. Chem. Eng.* **19**, 669-672.
12. Kirsh, T. and G. Maurer (1997), Distribution of binary mixtures of citric, acetic, and oxalic acids between water and organic solutions of tri-n-octylamine. Part I. Organic solvent toluene, *Fluid Phase Equilib.* **131**, 213-231.
13. Tamada, J. A., A. S. Kerte, and C. J. King (1990), Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants 1, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1319-1326.
14. Yang, S. T., S. A. White, and S. T. Hsu (1991), Extraction of carboxylic acids with tertiary amine and quaternary amines: Effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1335-1342.
15. Tamada, J. A. and C. J. King (1990), Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interaction and interpretation of data, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1327-1333.
16. Tong, Y., M. Hirata, H. Takahashi, T. Hano, M. Mastumoto, and S. Miura (1998), Solvent screening for production of lactic acid by extractive fermentation, *Sep. Sci. Technol.* **33**, 1439-1435.