

숙신산 추출반응이 일어나는 단일 액적계에서의 비정상상태 물질 전달

전상준 · 홍원희^{*,†}

(주)GS칼텍스, 기술연구소
305-380 대전시 유성구 문지동 104-4
*한국과학기술원, 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2012년 6월 19일 접수, 2012년 7월 18일 채택)

Unsteady Mass Transfer Around Single Droplet Accompanied by Interfacial Extraction Reaction of Succinic Acid

Sangjun Jeon and Won Hi Hong^{*,†}

R&D Center, GS Caltex Corporation, 104-4 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering (BK21 program), KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received 19 June 2012; accepted 18 July 2012)

요 약

단일 액적 시스템에서의 비정상상태 물질 전달에 대한 연구를 진행하였다. 단일 액적계를 위한 이성분계로는 옥탄올(연속상)-물(분산상) 시스템이 이용되었으며 동반되는 불균일 반응으로는 아민추출제(tri-n-octylamine, TOA)를 이용한 숙신산 추출 반응을 모델 시스템으로 선정하였다. 점도, 밀도, 용질의 분배계수, 연속상에서 하강하는 액적의 종말 속도, 용질과 추출제의 확산계수 등과 같은 시스템의 기본 특성을 파악하기 위한 실험과 이론적 계산들이 수행되었다. 액적의 종말 속도는 숙신산 농도에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 보이나 TOA가 없을 때는 숙신산 농도에 따라 약간 증가하는 경향을 보였고, TOA 농도 증가와 함께 감소하였다. 액적의 낙하는 수직 낙하 경로를 기준으로 좌우로 진동하면서 움직이는 경향을 보였다. 낙하하는 액적에서의 물질 전달 관찰을 위해 물질 전달 셀을 제작하여 시간에 따른 액적 내의 평균 농도 변화를 관찰하였고, 그 결과를 무차원 변수를 이용하여 해석하였다. 50 g/L의 숙신산 농도 조건 하에서 TOA 농도를 0.1과 0.5 mol/kg 으로 조절하였을 때, 전자의 경우에는 관찰 시간 범위 내에서 일정한 Sh 값을 유지하여 용질의 이동 방향으로의 농도 기울기가 감소함에 따라 홀릭스도 그에 비례하여 감소함을 알 수 있었지만, 후자의 경우에는 시간의 경과와 함께 Sh가 급격히 증가하는 현상을 보여 계면에서의 숙신산 홀릭스 감소에 비해 농도기울기 감소가 상대적으로 빠르게 일어남을 알 수 있다.

Abstract – The transient mass transfer in a single droplet system consisting of 1-octanol (continuous phase)/aqueous succinic acid solution (dispersed phase) was investigated in the presence of chemical reaction, which is acid/anion exchange reaction of succinic acid and tri-n-octylamine (TOA). This succinic acid extraction by TOA can be considered to occur at the interface between organic and aqueous phase, that is, heterogeneous reaction system. The basic properties of the system such as viscosity, density, distribution coefficient, terminal velocity of droplet, and diffusion coefficient were measured experimentally or calculated theoretically, and used for theoretical calculation of characteristic parameters of mass transfer later. The effects of succinic acid concentration on the terminal velocity was negligible in the existence of TOA, although the terminal velocity increases with succinic acid concentration in the absence of TOA. On the contrary, the terminal velocity decreases with TOA concentration. While droplets falls through organic phase, the trajectory of droplets is observed to oscillate around its vertical path. A mass transfer cell was prepared to monitor the mass transfer behavior in a single droplet and used to measure the mean concentration of succinic acid inside droplet. The results are expressed with dimensionless parameters. Under 50 g/L succinic acid condition, the system with 0.1 mol/kg TOA showed that the molar flux decreases in proportion to the decrease of concentration gradient, while in the case of 0.5 mol/kg TOA Sh increases rapidly with time indicating the molar flux of succinic acid decreases relatively slowly compared to the decrease in concentration gradient.

Key words: Succinic Acid, Extraction, Single Droplet, Mass Transfer, Heterogeneous Reaction

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: whhong@kaist.ac.kr

*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

액액 추출은 유기산 회수[1], 습식제련, 석유화학 산업과 같은 분야에서 널리 사용되고 있는 중요한 단위 공정 중 하나이다. 추출 공정은 특히 의약품과 같이 온도에 민감한 생산물을 고순도로 회수하는데 유용하게 사용될 수 있어 이 분야의 성장과 함께 그 기술수요도 높아져 왔다[2]. 이러한 추출 공정은 그 응용분야가 다양한 만큼 사용되는 장치의 형태에 있어서도 여러 종류의 추출탑이 사용되는데, 이 중에는 믹서-세틀러(mixer-settler)나 기계적으로 탑 내부에서 교반을 해주는 형태의 추출탑, 분사 컬럼 등이 있다.

이러한 추출장치들이 가지고 있는 공통적인 특징은 분리 공정의 효율을 높이기 위해 사용되는 두 가지 상 중 어느 한쪽을 작은 액적 형태로 만들어 줌으로써 물질 전달 면적을 증가 시킨다는 점이다. 결국, 추출 공정의 기본 원리는 작은 액적들과 연속상 사이에서의 어떤 구동력에 의해 원하는 물질이 이동하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 연속상에서 움직이는 단일 액적이라는 간소화된 시스템에서의 물질 전달에 대한 연구는 추출 장치에서의 물질 전달 거동을 이해하는 데 있어서 필수적인 것으로 여겨져 왔고 1950년대 이후로 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.

초기의 이론적인 고찰들을 살펴보면 상황을 단순화시켜 완전 구형의 액적계에서 물질 전달에 대한 저항이 액적 외부[3-5] 또는 내부[6,7]에서 지배적인 경우에 대한 연구가 많이 진행되었다. Clift 등[8]과 Brauer[9]는 액적 혹은 기체방울 계에서의 수력학적 거동과 물질 전달에 대한 연구들을 자세하게 정리하였다. 액적 내/외부에서의 물질 전달 저항을 모두 고려한 연구는 상대적으로 적게 이루어져 왔고 수력학적 거동 면에서도 정지한 상태나, creeping flow, 낮은 Reynolds number를 갖는 시스템에 대한 고려가 이루어졌다[10].

액적계에서의 물질 전달이 두 개의 섞이지 않는 용매 사이에서 용질의 물리적인 물질 전달에 의해서만 이루어진다면, 물질 전달 속도가 너무 느려 효율적이지 못하다. 그렇기 때문에 대부분의 경우 반응을 통해 용질의 전달을 촉진시킴으로써 추출의 선택성과 속도를 향상시키게 된다. Broushstein[11]과 Brunson[12]은 반응을 동반한 단일액적에서의 물질 전달을 내부 저항에 의해 지배되는 경우로 간주하여 연구하였다. Kleinmann과 Reed[13,14], Juncu[10,15]는 화학반응이 일어나는 액적 시스템에서의 물질 전달을 액적 내외부의 물질 전달 저항을 모두 고려하여 이론적으로 분석하였다. 특별히, Juncu의 연구는 액적 내부에서 일차, 이차 비가역 반응이 일어나는 경우에 대한 수치 해석 결과를 보여주었다. Pawelski 등[16]은 산-염기 반응이 일어나는 액적 시스템에 대한 수치해석 연구와 함께 이에 대한 실험적 검증을 수행하였다. Jeon 등[17]은 2차 비가역 반응인 ethyl acetate의 알칼리 가수분해 반응이 일어나는 단일 액적 시스템에 대한 수치 모사와 실험적 검증에 대한 연구를 진행하였다.

긴사슬 지방족 아민을 이용한 카르복실산의 추출은 잘 알려진 불균일 화학반응 시스템이다. 이 시스템에서 아민 추출제 자체로는 점성이 높기 때문에 용매상의 점도와 밀도를 조절하기 위해 일반적으로 아민 추출제를 희석용매에 용해시켜 사용한다. 이러한 시스템의 추출 평형에 영향을 미치는 많은 인자 중 중요한 세가지 인자로 추출되는 산의 성질, 추출제, 희석제 종류를 들 수 있다[18]. 숙신산은 tricarboxylic acid (TCA) 사이클의 중간체이며 생분해성 고분자의 원료 물질로 사용되는 dicarboxylic acid로 아민 추출제와의 복합체 형성을 통해 수용상으로부터 회수된다. 산과 아민의 추출 반응은 아민

추출제가 수용상에 녹지 않고 계면에서 활성을 가지는 한 수용상과 유기상의 계면에서 발생하여 복합체를 형성하며, 이후 생성된 복합체는 활성 유기상 쪽으로 용해된다.

본 연구에서는 이와 같은 숙신산-아민 복합체 형성 반응에 대한 정보에 기초하여 실제적으로 숙신산 회수를 위해 사용되는 아민과의 복합체 형성 반응을 액적 시스템에서의 불균일 반응 모델로 선정하였으며, 실험적 검증과 수치 모사를 위해 필요한 액적 시스템(물-옥탄올)의 기본적 물리-화학적 물성과 옥탄올(연속상)-물(분산상) 시스템에서 낙하하는 액적의 수력학적 특성에 대해 실험 측정과 이론 계산을 수행하였다. 또한, 아민 추출제와 숙신산이 투입되었을 때 액적 내의 평균 농도 측정을 통해 반응에 따른 물질 전달 속도 변화를 관찰하였다.

2. 실험 재료와 방법

1-octanol (Aldrich, 99.9%)과 tri-n-octylamine (TOA, Yakuri, 98% Japan), succinic acid (SA, Sigma, 99%)은 각 제조사에서 구입한 물질을 정제과정 없이 사용하였다. 수용상으로 사용되는 물은 탈이온수를 사용하였으며 실험에서 유기상과 수용상으로 사용되는 액체는 옥탄올과 물을 섞은 후 충분히 교반하여 두 액체가 각각 반대 상의 액체로 포화된 상태, 다시 말해, 물은 옥탄올로, 옥탄올은 물로 포화된 상태에서 사용되었다.

본 연구에 사용된 액적 시스템에 대한 기본적인 물리화학적 성질들을 규명하기 위해 수용상과 유기상의 밀도, 점도, 계면장력을 측정하였다. 밀도는 Anton Paar Digital Density Meter (DMA 60, 512, Anton Paar, Austria)를, 점도는 ARES (Advanced Rheometric Expansion System) fluid Rheometer (ARES, Rheometric Scientific, Inc. USA), 계면장력은 Fisher surface tensiometer (surface tensiometer 21, Fisher scientific, USA)을 사용하여 측정하였다. 숙신산과 아민 추출제의 확산 계수는 이론적으로 계산되었다. 액적의 침강 속도, 용질의 분배계수는 실험적으로 측정하였으며, 숙신산의 반응 속도 상수는 Jun 등[19]에 의해 측정된 것을 사용하였다.

침강 속도 측정을 위해 유기상에서 침강하는 액적의 움직임을 비디오 카메라로 기록한 후 시간에 따른 액적의 위치변화를 분석하였다. 숙신산의 분배계수는 일정량의 숙신산을 수용상에 용해시킨 후 동량의 옥탄올과 25 °C에서 12시간 동안 교반한 후 수용상에 남아있는 숙신산의 양을 HPLC를 이용해 분석하였다. HPLC 분석은 이온교환컬럼(Supelcogel C-610H, 300 mm × 7.8 mm, SUPELCO)을 이용하였으며 이동상으로 0.1 wt% H₃PO₄를 사용하였다. 이동상의 유속은 0.6 mL/min이며, 흡광도는 UV-visible detector (Waters 2487)를 이용하여 측정하였다. 유기상에서의 숙신산 농도는 수용상에서의 숙신산 농도 분석 후 물질 수지에 의해 계산하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 물질 전달 실험 장치에 대한 개략도이다. 이와 같은 장치는 단일 액적을 연구하는 다른 연구자들에 의해서도 사용되었다[16,20]. 이 장치에서는 미세 정량 펌프(Hamilton Precision Drive/2 module)를 이용해 수용상을 테플론 노즐을 통해 분사시킴으로써 액적을 유기상 안에서 생성시킨 후 액적이 침강하는 시간 동안 연속상과 접촉 후 소멸시켜 채집하게 된다. 액적이 연속상과 접촉하는 시간은 그림에 나타난 장치의 큰 형태의 유리터널 부분을 통해 일정시간 동안 연속상을 반대 방향으로 흘러 줌으로써 조절할 수 있다. 이 때, 연속상은 기어펌프(ISMATEC Reglo-Z, Z-183

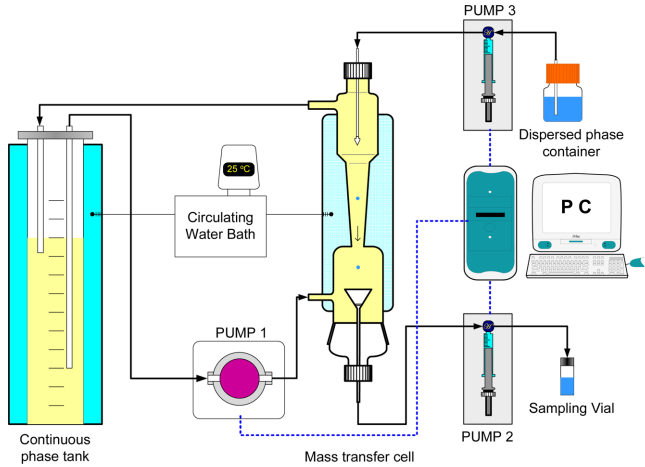


Fig. 1. Schematic drawing of single droplet cell experiment.

HC)를 이용해 순환되었다. 연속상과의 접촉이 끝난 액적은 장치의 아래부분에 설치된 유리 깔대기를 통해 채집되도록 설계 되었으며 채집된 샘플은 HPLC 분석을 통해 숙신산 농도를 측정하였다. 실험에 사용된 물질 전달 셀과 유기상 저장 탱크는 유리로 제작되었으며 25°C로 유지되도록 이중 자켓형태로 제작되었다. 모든 펌프들은 완전 자동화 모드로 운전되며 Visual Designer (Intelligent Instrumentation) 프로그램을 이용하여 PC로 조절된다.

3. 결과 및 고찰

본격적인 물질 전달 실험에 앞서 본 연구에서 사용되는 액적 시스템의 기본 특성 일부를 실험적으로 측정하였고, 실험으로 측정하기 어려운 부분에 대해서는 이론적인 계산을 수행하였다. Fig. 2는 물-옥탄올 시스템에서 숙신산의 분배계수 실험 결과를 보여준다. 여기서 숙신산의 분배계수는 다음과 같이 정의된다.

$$K = \frac{C_{SA,aq}}{C_{SA,org}} \quad (1)$$

그래프에서 보이는 것과 같이 분배계수 값이 낮은 숙신산 농도 범

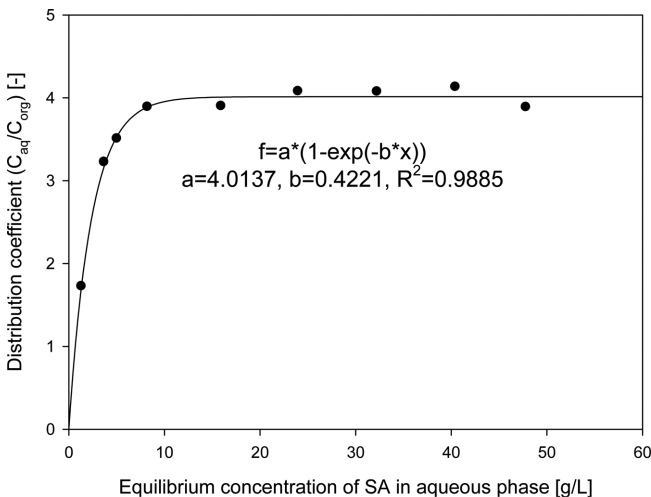


Fig. 2. Distribution coefficient of succinic acid in octanol-water system.

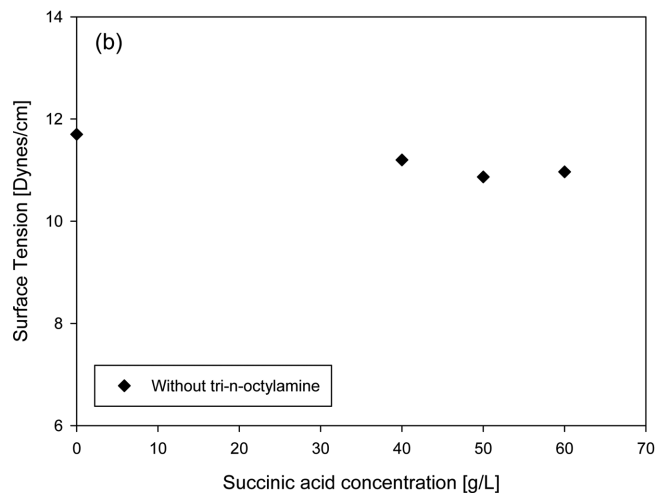
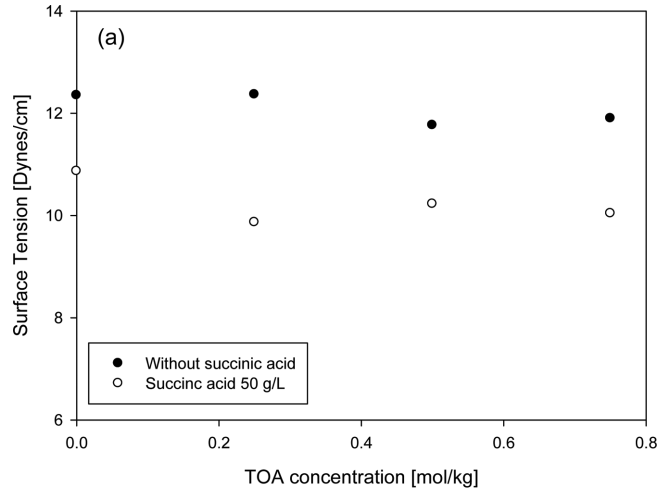


Fig. 3. Effects of succinic acid and tri-n-octylamine on the change of interfacial tension in octanol-water system.

위에서 급격히 증가한 후 일정한 점근값으로 도달하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 분배계수 값의 변화를 가지고 추세선 식을 계산함으로써 추후 전산 모사 수행 시 분배계수 값을 보다 정확하게 고려하고자 할 경우 이 식을 적용할 수 있다.

다음으로 불균일 반응 시스템에서 반응에 참여하는 숙신산과 아민 추출제가 계면장력에 미치는 영향을 실험을 통해 관찰하였다. (Fig. 3a, b) 그림에서 보는 바와 같이 실험에 사용된 농도 범위에서의 아민 추출제가 사용되었을 때 계면장력은 약간 감소하지만 그 정도는 무시할 만한 것으로 보인다. 그러나 숙신산은 농도가 높아질수록 이보다는 조금 더 크게 계면장력을 감소시키며 아민과 숙신산이 모두 존재할 때 더 큰 폭으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 다만, 이 경우에 있어서도 아민 농도에 따른 영향은 크게 차이가 없는 것으로 보아 아민과 숙신산이 존재할 때 계면장력이 1~2 Dynes/cm 정도 감소하기는 하지만 사용된 농도에 따른 추가적인 감소는 없는 것으로 보인다.

본 연구에서 다루어지는 시스템에 대한 물리-화학적 변수들을 Table 1에 나타내었다. 여기서 수용상에서의 확산계수는 Hayduk-Minhas[21] 식에 의해 유기상에서의 확산계수는 Scheibel[22] 식을 이용하여 계산한 후 다시 Perkins-Geankoplis 식 [23]을 이용하여 시스템을 구성하는 상대편 상으로 포화되어 있는 수용상과 유기상에서

Table 1. Physico-chemical parameters of the 1-octanol/SA/water system

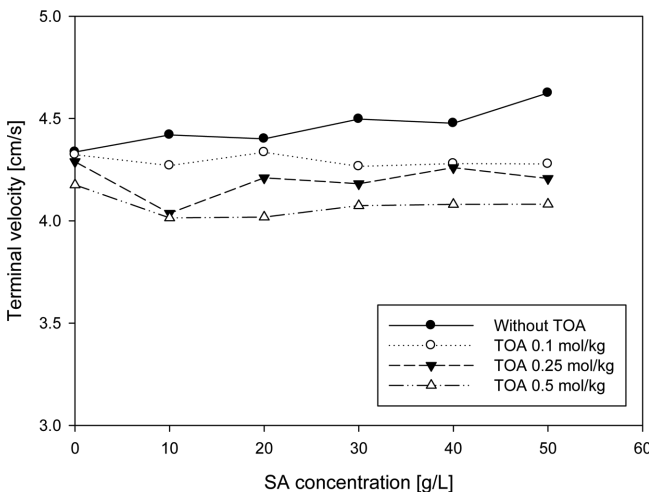
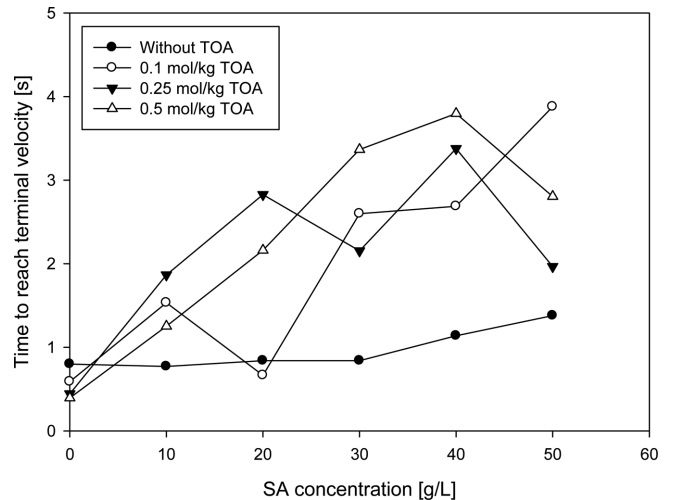
Parameter	Value	unit
Drop diameter	0.002	m
Density of dispersed phase	996.99	kg/m ³
Density of continuous phase	828.69	kg/m ³
Dynamic viscosity of dispersed phase	0.91	mPa·s
Dynamic viscosity of continuous phase	4.60	mPa·s
Diffusion coefficient of SA in dispersed phase	1.19E-09	m ² /s
Diffusion coefficient of SA in continuous phase	5.09E-10	m ² /s
Diffusion coefficient of TOA in continuous phase	1.19E-10	m ² /s
Distribution coefficient ($K=c_{aq}/c_{org}$)	3.99	-
Initial concentration of SA (dispersed phase)	50	g/L
Initial concentration of TOA (continuous phase)	0.1, 0.5	mol/kg
Reynolds number	17.53	-
Peclet number	176,817	-
Forward reaction rate constant (SA), k_f	3.14E-08	m ^{2.5} /(mol ^{0.5} s)
Damkholder number	0.24, 0.54	-

의 확산계수를 계산하였다. Reynolds number와 Peclet number는 실험적으로 얻어진 액적의 종말 속도를 기준으로 계산하였으며 각각의 정의는 다음과 같다.

$$Re = \frac{\rho_c v d}{\mu_c}, Pe = \frac{v d}{D_c} \quad (2)$$

여기서 아래첨자 c는 연속상을 의미하며, v는 액적의 종말속도, d는 액적이 구형이라고 가정했을 경우 액적의 지름을 뜻한다.

다음으로 연속상에서 낙하하는 액적의 종말 속도를 측정하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 유기상에 TOA가 없을 경우 종말 속도는 숙신산 농도 증가에 따라 액적 밀도의 증가와 함께 빨라지는 것을 알 수 있다. 반면 TOA 농도의 증가는 연속상의 점도를 증가시켜 농도 증가에 따라 액적의 종말 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. TOA 농도가 일정할 때 SA 농도의 증가는 종말 속도 변화에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다. 숙신산 수용액 액적이 아민을 함유한 옥탄올 상에서 침강할 때 액적은 수직 방향으로 똑바로 떨어 지거나 어느 한쪽으로 치우쳐 떨어지지 않고 수직방향을 기준으로

**Fig. 4. The effects of SA and TOA concentration on droplet terminal velocity.****Fig. 5. Effect of SA and TOA concentration on the time to reach terminal velocity.**

좌우로 진동하며 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 액적이 낙하하는 동안 계면에서 일어나는 숙신산과 아민의 복합체 형성 반응에 의해 계면 장력이 국부적으로 불균일하게 감소함에 따라 일어나는 현상인 것으로 추정된다.

한편 액적의 낙하 종말속도는 숙신산과 아민이 없을 때 더욱 빨리 정상상태 값에 도달하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). TOA가 있을 때 전반적으로 액적이 종말속도에 도달하는 시간은 SA 농도 증가와 함께 늘어나는 것을 볼 수 있는데, 상대적으로 TOA가 없는 경우와 비교했을 때 SA 농도의 영향은 TOA가 존재할 때 더 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 말했던 바와 같이 TOA와 SA가 같이 존재할 경우 액적의 진행 경로가 좌우로 진동을 일으킴에 따라 종말 속도에 이르는 시간도 더 길어지게 되기 때문인 것으로 보인다.

낙하하는 액적의 종말속도 관찰을 위해 비디오 촬영을 한 이미지를 분석한 결과 액적은 타원형으로 형성되었다. 이는 무차원 수인 Eo (Eotvos number)와 Re (Reynolds number) 값을 이용하여 이론적으로 추정할 수 있는데 Bhaga와 Weber[24]가 제시한 액적 형태 맵을 이용하는 것이 그 방법이다. 측정된 종말 속도와 기타 물성에 근거하여 Eo와 Re 값을 계산한 결과 액적의 모양이 가로축이 긴 타원형임을 의미하는 것으로 실험적으로 관찰된 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

액적 시스템의 기본 물성과 낙하하는 액적의 수력학적 거동에 대한 실험을 통해 본 연구에서 진행하고자 하는 액적 시스템에 대한 기본적인 정보들을 수집한 후 Fig. 1에서 설명한 물질 전달 셀을 사용하여 아민-숙신산 반응에 따른 물질 전달 거동을 액적과 연속상의 접촉 시간에 따른 액적 내부의 평균 농도 변화를 통해 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 이 실험에서 사용된 숙신산 농도는 50 g/L이다. 일반적으로 액적이 형성될 때와 액적을 수집하는 깔대기에서 액적이 깨져서 머무르는 동안 반응 혹은 물리적인 물질 전달에 의해 용질이 소모되는 경우 액적 내부의 농도를 계산할 때 이에 대한 보정공정이 필요하지만[17] 숙신산 반응의 경우 그 반응속도가 충분히 느려 액적 형성이나 깔대기에 머무르는 시간 동안에 일어나는 물질 전달은 무시할만한 것으로 관찰되었다. 앞서의 설명에서 예상했던 바와 같이 액적 내 숙신산 농도는 연속상의 TOA 농도가 높아질

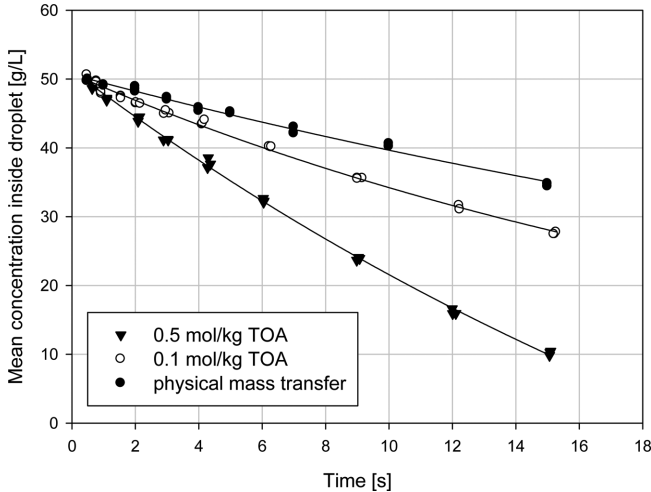


Fig. 6. Mean concentration change with time inside droplet.

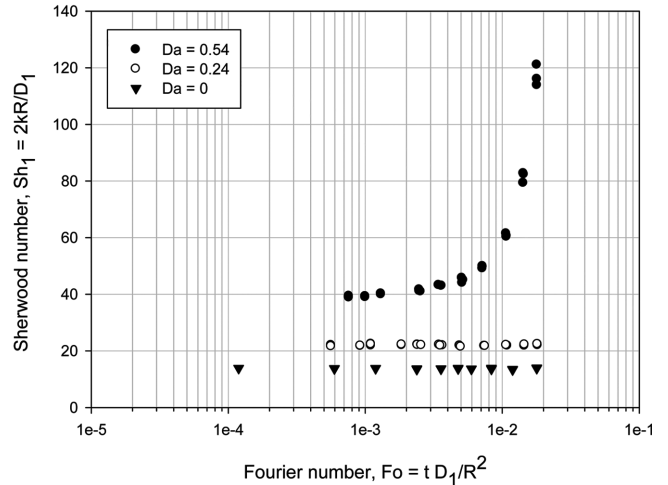


Fig. 8. Sherwood number plot with Da variation.

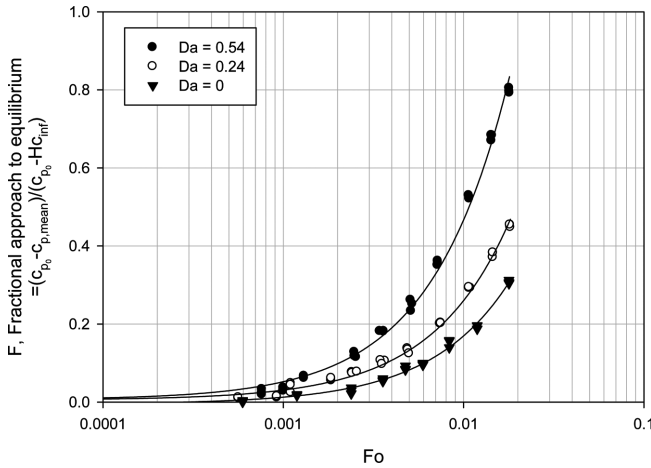


Fig. 7. Fractional approach to equilibrium with Da variation.

수록 더 빨리 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7에서는 액적 내 농도 변화를 무차원 상수인 Fo (Fourier number) 와 F (Fractional approach to equilibrium) 의 관계로 표현하였다. 여기서 F는 물질 전달 과정이 얼마나 최종 평형 상태에 가까이 있는지를 0부터 1사이의 지표로 나타낸다. Fig. 7에서 각 시스템은 Da (Damkohler number)로 정의되었는데, 이는 반응 속도와 확산속도의 비로 표현된다. 본 연구에서는 Da 를 다음과 같이 정의하였다.

$$Da = \frac{k_f C_{T_0}^{0.5} R}{D_{aq,SA}} \quad (3)$$

여기서 k_f 는 숙신산-아민 복합체 형성 반응에 대한 정반응 상수, C_{T_0} 는 TOA의 초기농도, R은 액적의 반지름, D는 숙신산의 분산상에서의 확산계수를 의미한다. 비록 숙신산-아민 복합체 형성 반응이 비가역 반응이기는 하지만, 연속상의 부피가 액적에 비해 상당히 큰 점을 감안하여 역반응 상수는 고려하지 않기로 한다.

Fo = 0.01에서 F는 각 경우에 대해 0.17, 0.25, 0.45의 값을 가지며 이는 같은 접촉시간에서 TOA 농도가 0.5 mol/kg 일 때가 TOA가 없는 경우에 비해 약 2.6배 정도 빨리 액적으로부터 숙신산을 추출하고 있음을 의미한다.

다음으로 Fig. 8에서는 이 시스템에 대한 Sh (Sherwood number) 를 Fo에 따라 도시하였다. Sh는 총괄 물질 전달 속도와 확산 속도의 비로 정의되며 다음과 같은 수식으로 표현할 수 있다.

$$Sh_c = \frac{2k_c R}{D_{c,SA}} = 2 \left(\frac{\text{Molar Flux}}{\text{Concentration gradient} \times \text{Area}} \right) \frac{R}{D_{c,SA}} \quad (4)$$

여기서 물 홀릭스는 앞에서 실험을 통해 얻어진 시간-농도 곡선의 추세선으로부터 농도 기울기를 얻어 계산하였으며 계면으로부터 멀리 떨어진 연속상에서의 숙신산 농도는 0으로 가정하였다. 이 그래프에서 보이는 것과 같이 0.1 mol/kg TOA를 사용한 경우에는 Sh 값이 반응이 없는 경우와 마찬가지로 일정하게 나타나지만, 0.5 mol/kg TOA를 사용하면서 급격하게 Sh 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 반응을 통한 물질 전달 속도의 증가가 0.1 mol/kg의 TOA를 사용한 경우에는 시간에 관계없이 일정하게 나타나는 반면, 0.5 mol/kg의 TOA를 사용한 경우에는 접촉 시간에 따라 민감하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 다시 말하면, 반응이 일어나지 않는 시스템과 0.1 mol/kg의 TOA를 함유한 시스템의 경우에는 계면에 걸쳐 생기는 농도 기울기의 감소가 물 홀릭스 감소로 이어져 시간의 경과에 따라 일정한 값으로 나타나는 반면, 0.5 mol/kg의 TOA를 함유한 시스템의 경우에는 물 홀릭스가 농도 기울기의 감소에 비해 상대적으로 천천히 감소하기 때문에 시간의 경과에 따라 점차 증가하는 추세를 보인다.

4. 결 론

아민을 이용한 숙신산의 반응 추출 공정에 대한 기초 연구로서 단일 액적 시스템에서의 물질 전달 거동에 대해 실험적으로 살펴보았다. 기본적인 시스템의 물성을 실험과 이론적 계산을 통해 도출했다. 액적의 낙하 실험을 통해 옥탄올-물 시스템에서 낙하하는 액적이 타원형을 이루는 것을 확인하였다. 액적의 종말 속도는 숙신산과 TOA가 동시에 존재할 때 TOA 농도에 의해 더 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었고, TOA의 농도 증가와 함께 종말 속도는 느려지게 된다. 액적의 낙하 운동은 수직 낙하 경로를 기준으로 좌우로 진동하며 이루어지는 것을 관찰하였으며 이는 TOA나 숙신산-TOA 복합체가 계

면에 존재하기 때문에 생기는 것으로 판단된다. 액적에서의 물질 전달 거동을 액적 내부의 평균 농도 변화를 통해 관찰한 결과, 물리적 물질 전달과 TOA 농도가 낮은 경우에는 시간의 경과에 따라 액적의 내외부 간의 농도 기울기 변화와 계면에서의 숙산산 몰 홀릭스 변화가 거의 비례하여 일어나는 반면, TOA 농도가 높은 경우 숙산산의 몰 홀릭스 변화에 비해 농도 기울기의 감소가 상대적으로 빠르게 일어남에 따라 물질 전달 강화 효과가 두드러지게 나타나는 것을 확인하였다. 본 연구에서 도출된 반응 추출 시스템의 기본 물성과 수력학적 특성에 대한 실험 데이터와 그에 기반한 관계식 등은 단일 액적 시스템에서의 물질 전달 거동을 수치 모사를 통해 구현하는 데 활용될 수 있을 것이다.

사용기호

d	: diameter of droplet [m]
D	: diffusion coefficient [m^2/s]
F	: Fractional approach to equilibrium [-]
Fo	: Fourier number [-]
k_i	: mass transfer coefficient in phase i (i = c, d)
k_f	: forward reaction rate constant [$mol^{2.5}/m^{0.5}/s$]
Pe	: Peclet number [-]
R	: radius of droplet [m]
Re	: Reynolds number [-]
t	: time [s]
v	: drop terminal velocity [m/s]

그리스 문자

μ	: dynamic viscosity [Pa·s]
-------	----------------------------

아래첨자

aq	: aqueous phase
org	: organic phase
c	: continuous phase
d	: dispersed phase

참고문헌

- Hong, Y. K., Hong, W. H. and Han, D. H., "Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **6**(6), 386-394(2001).
- Seader, J. D. and Henley, E. J., *Separation Process Principles*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(1998).
- Uribe-Ramirez, A. R. and Korchinsky, W. J., "Fundamental Theory for Prediction of Multicomponent Mass Transfer in Single-liquid Drops at Intermediate Reynolds Numbers ($10 < Re < 250$)," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), 3319-3328(2000).
- Uribe-Ramirez, A. R. and Korchinsky, W. J., "Fundamental Theory for Prediction of Single-component Mass Transfer in Liquid Drops at Intermediate Reynolds Numbers ($10 < Re < 250$)," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(16), 3305-3318(2000).
- Li, X.-J. and Mao, Z.-S., "The Effect of Surfactant on the Motion of a Buoyancy-Driven Drop at Intermediate Reynolds Numbers: A Numerical Approach," *J. Colloid Interface Sci.*, **240**(1), 307-322(2001).
- Skelland, A. H. P. and Wellek, R. M., "Resistance to Mass Transfer Inside Droplets," *AIChE Journal*, **10**(4), 491-496(1964).
- Kronig, R. and Brink, J. C., "On the Theory of Extraction from Falling Droplets," *Appl. Sci. Res.*, **A2**, 142-155(1950).
- Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E., *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press(1978).
- Brauer, H., "Unsteady State Mass Transfer Through the Interface of Spherical Particles-I + II," *Int. J. Heat Mass Transf.*, **21**(4), 445-465(1978).
- Juncu, G., "The Influence of the Henry Number on the Conjugate Mass Transfer from a Sphere I, Physical Mass Transfer," *Heat Mass Transf.*, **37**(4-5), 519-530(2001).
- Brounshtein, B. I., Fishbein, G. A. and Rivikind, V. Y., "Mass Transfer Accompanied by Chemical Conversion of Substance in a Drop," *Int. J. Heat Mass Transf.*, **19**(2), 193-199(1976).
- Brunson, R. J. and Wellek, R. M., "Mass Transfer Inside Liquid Droplets and Gas Bubbles Accompanied by a Second Order Chemical Reaction," *AIChE Journal*, **17**(5), 1123-1130(1971).
- Kleinman, L. S. and Reed, J. X. B., "Interphase Mass Transfer from Bubbles, Drops, and Solid Spheres: Diffusional Transport Enhanced by External Chemical Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(10), 3621-3631(1995).
- Kleinman, L. S. and Reed, J. X. B., "Unsteady Conjugate Mass Transfer between a Single Droplet and an Ambient Flow with External Chemical Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(9), 2875-2888(1996).
- Juncu, G., "The Influence of the Henry Number on the Conjugate Mass Transfer from a Sphere: II - Mass Transfer Accompanied by a First-order Chemical Reaction," *Heat Mass Transf.*, **38**(6), 523-534(2002).
- Pawelski, A., Paschedag, A. R. and Kraume, M., "Beschreibung Des Stofftransports Am Einzeltropfen in Anwesenheit Einer Schnellen Chemischen Reaktion Mittels CFD-simulation," *Chem. Ing. Tech.*, **77**(7), 874-880(2005).
- Jeon, S., Pawelski, A., Kraume, M. and Hong, W. H., "Mass Transfer Enhancement by the Alkaline Hydrolysis of Ethyl Acetate in a Single Droplet System," *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(4), 782-787(2011).
- Tamada, J. A., Kertes, A. S. and King, C. J., "Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. I. Equilibria and Law of Mass Action Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1319-1326(1990).
- Jun, Y.-S., Huh, Y. S., Hong, W. H. and Hong, Y. K., "Kinetics of the Extraction of Succinic Acid with Tri-n-octylamine in 1-Octanol Solution," *Biotechnol. Prog.*, **21**(6), 1673-1679(2005).
- Henschke, M. and Pfennig, A., "Mass-Transfer Enhancement in Single-Drop Extraction Experiments," *AIChE Journal*, **45**(10), 2079-2086(1999).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., *The Properties of gases and liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
- Scheibel, E. G., "Correspondence. Liquid Diffusivities. Viscosity of Gases," *Ind. Eng. Chem.*, **46**(9), 2007-2008(1954).
- Liu, J. G., Luo, G. S., Pan, S. and Wang, J. D., "Diffusion Coefficients of Carboxylic Acids in Mixed Solvents of Water and 1-Butanol," *Chem. Eng. and Process.*, **43**(1), 43-47(2004).
- Bhaga, D. and Weber, M. E., "Bubbles in Viscous Liquids: Shapes, Wakes and Velocities," *J. Fluid Mech.*, **105**, 61-85(1981).