

W/O 에멀전의 주요 구성 성분들이 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 있는 초산의 제거에 미치는 영향

임성진 · 이상철[†]

군산대학교 나노화학공학과
573-701 전라북도 군산시 대학로 558
(2014년 7월 27일 접수, 2014년 9월 17일 수정본 접수, 2014년 9월 22일 채택)

Effects of Main Constituents of W/O Emulsion on Removal of Acetic Acid in a Simulated Hemicellulosic Hydrolysate

Sung Jin Lim and Sang Cheol Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan, Chonbuk 573-701, Korea
(Received 27 July 2014; Received in revised form 17 September 2014; accepted 22 September 2014)

요 약

초산은 묽은 산에 의해 처리되어 얻어진 헤미셀룰로오스 가수분해액 중 가장 양이 많은 뿐만 아니라 중대한 에탄올 발효 저해물질이다. 그 가수분해액으로부터 초산을 선택적으로 제거하는데 최적인 분리시스템을 찾기 위하여 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로 자일로스, 초산과 황산의 혼합물이 선택되었다. 이러한 목적을 이루기 위해 에멀전형 액막법이 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거하는데 적용되었다. W/O 에멀전의 주요 구성 성분들, 즉 아민계 추출제 종류, 계면활성제 조성, 첨가제 종류와 회수제의 종류 및 농도가 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 있는 초산, 자일로스와 황산의 추출에 미치는 영향이 조사되었다. 특별한 실험 조건에서, 초산의 추출율은 95% 이상이었고, 자일로스의 손실은 미미하였는데, 이것은 현 에멀전형 액막법이 경제성이 높은 공정이 될 수 있다는 것을 의미한다.

Abstract – Acetic acid is the most abundant and serious ethanol fermentation inhibitor in dilute-acid hemicellulosic hydrolysates. A mixture of xylose, acetic acid and sulfuric acid was chosen as a simulated hemicellulosic hydrolysate so as to find an optimal separation system to selectively remove acetic acid from the hydrolysates. In order to attain the purpose, emulsion liquid membrane was applied to removal of acetic acid from the simulated hemicellulosic hydrolysate. The effects of main constituents of water-in-oil (W/O) emulsion, such as amine extractant type, surfactant composition, additive type, and type and concentration of stripping agent, on extraction of acetic acid, xylose, and sulfuric acid in the simulated hemicellulosic hydrolysate were investigated. Under specific experimental conditions, degree of extraction of acetic acid was higher than 95% while loss of xylose was insignificant, which means that the current emulsion liquid membrane can be an economically feasible process.

Key words: Simulated Hemicellulosic Hydrolysate, Acetic Acid Removal, Xylose, Emulsion Liquid Membrane, Extraction

1. 서 론

바이오에탄올은 미래의 원유 고갈로 생길 수 있는 가솔린의 부족을 부분적으로 대체하고 대기오염을 줄일 수 있는 대체에너지 자원 중의 하나이다. 최근에 이런 바이오에너지를 얻기 위한 관심이 곡물 바이오매스 보다는 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)를 바이오에탄올로 전환하는 데에 쏠려있다. 그 전환 공정은 여러 단계로

구성되는데, 이 중에서 목질계 바이오매스의 열화학적 전처리 단계는 에탄올 발효용 당(sugar)을 방출할 뿐만 아니라 발효 수율 및 생산성을 명백히 떨어뜨리면서 미생물의 생식을 저해하는 여러 독성물질, 즉 지방산, 푸란유도체(furans), 페놀화합물(phenolic compound)을 만들어낸다. 이런 독성물질을 없애주는 분리 공정이 전체 에탄올 생성 공정의 상당 부분을 차지할 정도로 비싸기 때문에 적합한 독성물질 제거 방법의 선택이 매우 중요하다[1].

목질계 바이오매스는 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스와 리그닌으로 구성된 고분자 매트릭스인데, 이 중에서 헤미셀룰로오스가 산 촉매 [2], 특히 묽은 황산에 의해 가장 쉽게 분해된다. 헤미셀룰로오스 가수분해액은 자일로스가 풍부한 당 뿐만 아니라 위에서 언급한 독성 물질을 포함하는데, 그 중에서도 초산이 가장 독성이 있고 많은 양

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lee40f@kunsan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 존재한다. 따라서 에탄올 발효 전에 초산을 제거하는 것뿐만 아니라 매우 낮은 pH를 갖게 하는 황산을 제거하는 것이 선행되어야 한다. 묽은 황산에 의한 가수분해에서 헤미셀룰로오스의 대부분을 용해된 당으로 얻을 수 있는 효율적인 조건은 0.5~1.0 wt%의 황산 농도와 140~190 °C의 온도로 알려져 있다. 이러한 조건에서 얻어진 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액은 주로 초산, 자일로스 및 황산으로 이루어져 있는데, 이 때 초산과 자일로스의 평균 농도는 각각 50과 100 mmol/dm³이었다[3-7]. 이 값들은 본 연구에서 사용될 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액의 농도들로 사용되었다.

모사 또는 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거하기 위해 여러 가지 분리기술[1,8-11]이 적용되었다. 나노여과막 또는 역삼투막 분리에서는 각각 당의 손실이 크거나 초산 제거율이 높지 않았으며[8,9], 활성탄 흡착의 경우에는 산업적인 응용 목적으로 적합하지 않음이 밝혀졌다[10]. 중공사막에 유기용매와 추출제를 담지한 반응추출법에서는 고가의 추출제를 사용했음에도 불구하고 초산 추출율이 단지 60%에 그쳤으며[1], 고가의 장치비와 조작비를 사용한 크로마토그래피법에서는 적은 양의 초산을 회수할 목적으로 사용되었던 것이 바람직해 보이지 않았다[11]. 에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane, ELM)은 매우 높은 용질의 추출속도, 한 단계에서 동시에 일어나는 추출/역추출과 소량으로 사용되는 추출제와 유기용매 때문에 경제성이 매우 높은 분리기술이다. Lee[7,12]는 2단계 에멀전형 액막 공정에 의해 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 자일로스를 성공적으로 정제하였다. 그 연구의 1단계 에멀전형 액막법에서는 초산, 자일로스 및 황산을 포함하고 있는 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거 및 회수가 수행되었으며, 2단계 에멀전형 액막법에서는 초산이 제거된 모사 가수분해액으로부터 황산의 제거 및 회수가 수행되었다. 본 연구에서는 이전 연구들의 1단계 에멀전형 액막법에서 고려되지 않았던 여러 가지 다른 실험변수들이 초산 제거에 미치는 영향이 조사되었으며, 특히 W/O 에멀전의 주요 구성 성분들이 추출에 미치는 영향에 대한 이전 연구 결과와 현재 연구 결과가 비교되었다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

원료상(또는 외부수용상)인 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액은 초순수(ultrapure water)에 자일로스(D-(+)-xylose, Tokyo Chemical Industry), 초산(Junsei Chemical)과 황산(Matsunoen Chemicals)을 용해시켜 준비하였는데, 그들의 농도는 각각 100, 50과 50mmol/dm³이었다. 회수상(또는 내부수용상)은 초순수에 수산화나트륨(Daejung Chemicals & Metals) 또는 탄산나트륨(Showa Chemicals)을 용해시켜 준비하였다. 유기 액막상은 유화제를 먼저 용해시킨 등유(EP급, Junsei Chemical)에 추출제 또는 첨가제를 녹여서 제조하였다. 유화제로는 C9232 (Infineum), Span 80 (Sigma Chemicals) 또는 그것의 혼합물이 사용되었지만, 결과 및 토론 부분에서 특별히 언급하지 않은 ELM 실험에 대해서는 액막상의 4 vol%인 순수한 C9232가 유화제로 사용되었다. 2차 아민 추출제로는 dioctylamine(DOA, Aldrich), didodecylamine(DDA, Tokyo Chemical Industry)와 Amberlite LA-2(LA-2, Merck), 3차 아민 추출제로는 trihexylamine(THA, Tokyo Chemical Industry), tri-n-octylamine(TOA, Aldrich), tri-n-decylamine(TDA, Tokyo Chemical Industry)와 tri-n-dodecylamine

(TDDA, Tokyo Chemical Industry), 4차 암모늄염 추출제로는 Aliquat 336(Aldrich)와 Adogen 464(Aldrich)가 사용되었다. 첨가제로는 cyclohexanone(Sigma), liquid paraffin(Showa Chemicals)와 polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene(PSPB, Aldrich)이 사용되었다.

2-2. 실험 방법

W/O 에멀전은 유기 액막상에 회수상을 천천히 부으면서 균질기(homogenizer, T25, IKA Lab.)로 강하게 혼합시켜 만들었다. 이 때 액막상과 회수상의 부피비는 1이었고, 에멀전 제조 속도 및 시간은 각각 12,000 rpm과 10분이었다. 각 ELM 실험에서 25 °C로 유지된 반응기에 420 ml의 원료상을 먼저 채운 후, 70 ml의 에멀전을 순간적으로 붓고 360 rpm의 교반 속도로 두 상을 혼합하면서 반응기로부터 시료를 주기적으로 채취하였다. 그 시료의 원료상은 여과지를 이용하여 에멀전상으로부터 분리되었으며, 그 에멀전 중에 있는 회수상을 얻기 위하여 얼림-녹임법(freezing and thawing method)을 사용하였다[7]. 원료상 및 회수상에 있는 초산, 자일로스 및 황산의 농도는 Supelcogel C610H칼럼(Supelco)이 장착된 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)에 의해 분석되었으며, 자세한 분석방법은 이전 논문[7]에 언급되어 있다. 회수상에 있는 초산 농도가 검량선의 선형적인 영역을 벗어나기 때문에 초순수로 희석하여 실제 초산 농도의 1/5로 낮춘 후에 분석하였다. 한편, 순수한 수산화나트륨 또는 탄산나트륨은 자일로스 및 황산과 같은 머무름시간에 RI(refractive index) 크로마토그램 피크를 나타내었다. 그 알칼리용액들에 대한 피크가 크지는 않았지만, 그 용액들로 인하여 회수상에 있는 자일로스 및 황산 농도가 HPLC 분석 동안 다소 과대평가될 수 있었다. 따라서, Table 1과 2의 회수상에 있는 자일로스 및 황산에 대한 HPLC 분석 농도는 그것들의 실제 농도보다 조금 더 높을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 초산의 이동 메커니즘(transport mechanism)

모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거, 회수 및 농축까지 하려고 할 때, 가장 이상적인 에멀전형 액막계는 Fig. 1에 보여준 것처럼 원료상으로부터 초산만을 선택적으로 제거하고 자일로스 및 황산은 추출하지 않는 계이다. 초산과 같은 카르복시산을 제거하기 위한 목적으로 2-1절에서 언급된 다양한 염기성 아민계 추출제들이 본 연구에서 사용되었다. 또한, 유화제로 사용된 C9232가 그 분자사슬에 아민 작용기를 포함하고 있기 때문에 초산의 추출제 역할도 한다[7,12]. 원료상과 액막상 사이의 외부 계면과 액막상과 회수상 사이의 내부 계면에서 일어나는 초산(HA)과 아민계 추출제(B)의 복합화(complexation) 반응과 그것의 역반응은 다음 식에 표현된다:



원료상의 비해리 초산(undissociated acetic acid, HA)은 액막상의 아민(B)과 반응하여 외부 계면에서 초산-아민 복합체[B_m(HA)_n]를 형성한 후 액막을 통하여 내부 계면까지 확산한다. 회수상이 알칼리성인 환경에서 이 복합체는 해체된 후 비해리 초산은 회수상에 방출되고 아민계 추출제는 외부 계면을 향해 확산된다. 원료상과 회수상의 수소이온 농도차가 초산의 이동에 대한 추진력이기 때문에 회수상에

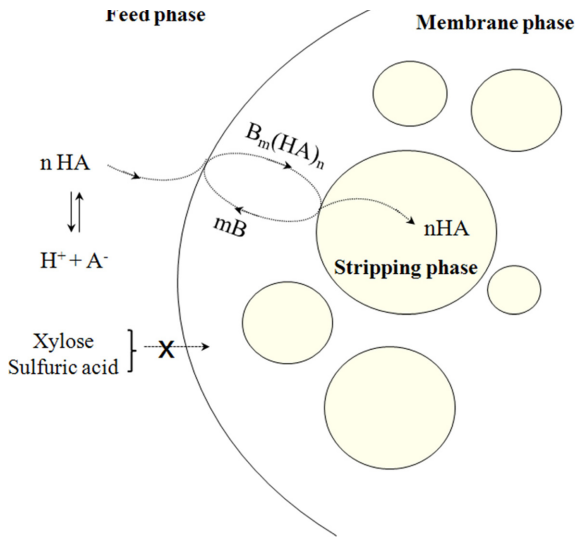


Fig. 1. Schematic diagram of transport mechanism for extraction of acetic acid in a simulated hemicellulosic hydrolysate by emulsion liquid membrane (HA: undissociated acetic acid, B: amine).

있는 알칼리 농도를 매우 높게 유지시키면 내부상에서 초산을 고도로 농축시킬 수 있다.

3-2. 에멀전형 액막법에 의해 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거

원료상에 있는 초산의 추출 속도를 촉진함과 동시에 회수상에 초산을 농축할 목적으로 에멀전형 액막계에서 가장 널리 사용되는 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 수용액을 회수제로 선택하였다. 각 회수제를 사용할 때 여러 W/O 에멀전의 주요 구성 요소들이 초산, 자일로스 및 황산 추출에 미치는 영향이 조사되었다. 그림과 표에 있는 각 성분의 추출율(degree of extraction)은 막과피나 에멀전 팽윤을 고려하지 않고 관측된 겉보기 추출율로서, 각 성분의 초기 농도에 대한 어떤 시간에서 원료상에 있는 그 성분의 농도 변화의 비를 백분율로 나타낸 값이다. 또한, 각 성분의 농축율(enrichment ratio)은 원료상에 있는 각 성분의 초기 농도에 대한 어떤 시간에서 회수상에 축적된 그 성분의 농도의 비로 정의된다. 대부분의 ELM 실험에서 초산의 최종 추출율과 비교하여 자일로스 및 황산의 최종 추출율이 무시할 만큼 매우 낮기 때문에 아래 그림에서 초산의 추출율만 나타내었으며, 자일로스 및 황산의 추출율이 의미가 있을 만큼 높거나 또는 이에 대한 설명이 필요한 경우에만 표에 나타내었다.

3-2-1. 회수제가 수산화나트륨 수용액일 경우

Lee[7,12,13]의 연구에 의하면 폴리아민계 계면활성제와 Sorbitan 에스테르계 계면활성제 혼합물이 유화제로 사용될 때 각 계면활성제를 독립적으로 사용할 때보다 초산, 페니실린 G 등의 추출 효율을 높이는 데 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 폴리아민계 계면활성제로 C9232를 사용하였고, Sorbitan 에스테르계 계면활성제로 Span 80이 사용되었다. Fig. 2는 유화제의 총 농도가 액막상의 4vol%일 때 계면활성제 조성이 초산 추출율에 미치는 영향을 보여준다. 초산의 최종 추출율(14분에서의 추출율)은 유화제 중 C9232가 차지하는 비율이 증가함에 따라 증가하였지만 C9232의 농도가 3.5vol%에 이르면 최대값을 가진 후 약간 감소함을 보였다. 이것은

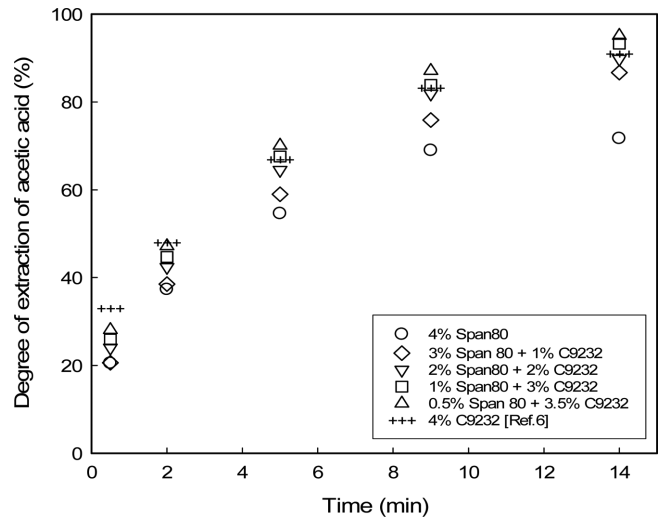


Fig. 2. Effect of surfactant composition in the membrane phase on degree of extraction of acetic acid from a simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Stripping phase: 1 mol/dm³ NaOH).

C9232가 초산과 반응성[14]을 갖는 반면에 에멀전의 외부 및 내부 계면에서 Span 80보다 더 응축된 흡착 막(condensed adsorption film)을 형성하여 더 큰 물질전달 저항을 초래하기 때문이다[7]. 그렇지만, 순수한 Span 80의 경우에는 액막으로의 물리적 용해에 의해 초산 추출이 이루어지는데, 유화제가 C9232를 함유할 때 보다 막의 안정성이 다소 떨어져 오히려 막과피로 인해 초산 추출율이 상대적으로 낮음을 보였다. 이전 연구[7]에서는 Sorbitan 에스테르계 계면활성제로 HLB (hydrophilic lipophilic balance) 값이 다소 낮은 Span 85 (HLB: 1.8)가 사용되었는데, 본 연구에서 사용된 Span 80 (HLB: 4.3)과 매우 유사한 추출 경향성을 보였다. Table 1은 ELM 실험의 종료시간인 14분에서 각 성분의 추출율 및 농축율을 보여준다. 3.5 vol% C9232인 조건에서 초산의 추출율은 95%보다 높았지만, 자일로스 및 황산의 추출율은 오히려 음의 값을 가졌다. 이것은 원료상의 물이 회수상으로 이동하는 삼투현상에 의해 설명될 수 있다[7]. 한편, 초산의 농축율에 비해 자일로스 및 황산의 농축율은 매우 낮았는데, 이것은 본 연구의 에멀전형 액막법으로 초산의 제거뿐만 아니라 회수도 가능함을 보여준다. 특히 대부분의 계면활성제 조성에 대해 회수상에 있는 자일로스 농도가 초기 자일로스 농도에 비해 약 0.2배를 넘지 않는다는 점으로부터 초산 제거 동안 자일로스의 손실이 매우 적음을 알 수 있다. 이것은 자일로스의 산해리상수가 10^{-12.14}로 매우 낮기 때문에[7], 아민계 추출제와 같은 역할을 하는 C9232와 반응성이 극도로 낮아 자일로스의 추출이 어렵기 때문이다.

에멀전형 액막법에서 카복시산을 추출하기 위하여 다양한 아민계 추출제들이 사용되어오고 있다. 본 연구에서는 에멀전형 액막계에서 아민계 추출제의 종류가 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 추출에 어떠한 영향을 미치는 지가 조사되었다. Fig. 3에서 속이 빈 기호는 2차 아민, x가 표시된 기호는 3차 아민이며, 검은색으로 채워진 기호는 4차 아민을 나타낸다. 4차 아민인 Adogen 464의 경우에만 자일로스의 최종 추출율이 7.46이었고, 나머지 5가지 아민계 추출제에 대한 자일로스의 최종 추출율은 -4.82~-3.33이었다. 이러한 자일로스의 최종 추출율들은 매우 낮은 값이며, 비슷한 에멀전

Table 1. Degrees of extraction and enrichment ratios of acetic acid, xylose, sulfuric acid at 14 minutes in the ELM systems with different surfactant compositions (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Stripping phase: 1 mol/dm³ NaOH)

Surfactant composition	Degree of extraction (%)			Enrichment ratio		
	Acetic acid	Xylose	Sulfuric acid	Acetic acid	Xylose	Sulfuric acid
4vol% Span 80	71.7	-0.98	-0.46	5.38	0.078 ^b	0 ^b
3vol% Span 80 + 1vol% C9232	86.7	-3.40	-3.19	5.11	0.129 ^b	0.087 ^b
2vol% Span 80 + 2vol% C9232	89.8	-3.98	-3.94	5.39	0.169 ^b	0.124 ^b
1vol% Span 80 + 3vol% C9232	93.3	-4.43	-4.27	5.35	0.181 ^b	0.136 ^b
0.5vol% Span80 + 3.5vol% C9232	95.1	-4.46	-3.82	5.86	0.202 ^b	0.139 ^b
4vol% C9232	91.0 ^a	-4.44 ^a	-3.40 ^a	5.67 ^a	0.145 ^{a,b}	0.132 ^{a,b}

^aData from Ref.[6]

^bApparent value described in Section 2-2

형 액막계에서 다른 아민계 추출제를 사용한 Lee[7]의 연구결과와 유사한 경향을 보였다. Adogen 464를 제외한 다른 아민계 추출제를 사용했을 경우에는 초기 초산의 추출 속도가 추출제를 사용하지 않은 경우와 비교하여 높음에도 불구하고 초산의 최종 추출율은 THA가 아닌 다른 아민계 추출제를 사용할 경우에는 오히려 낮았다. Lee[7]의 연구에서 2차 아민으로 LA-2, 3차 아민으로 TOA, 4차 아민으로 Aliquat 336이 사용되었는데, 초산의 최종 추출율이 각각 12.3, 44.6과 91.5이었다. 본 연구의 결과와 비교할 때, 초산의 최종 추출율이 아민 종류와 분자사슬의 길이와 큰 연관성이 없었음을 알 수 있었다. 이런 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. 추출제 종류가 다른 모든 에멀전형 액막법 연구에서 측정된 14분에서의 최종 pH는 1.24~2.49이었다. 이러한 조건에서 추출 동안 원료상에 있는 대부분의 초산은 비해리 상태에 있기 때문에 원료상에 존재하는 초산의 해리도가 그것의 추출율에 미치는 영향은 거의 없을 것으로 보인다. 반응추출과 달리 에멀전형 액막법에서는 산과 추출제 간의 반응성이 높다고 해서 그 산의 추출율이 항상 높지는 않다. 이것은 산과 추출제 간의 반응성이 너무 크면 그 산의 역추출이 오히려 어렵게 되기 때문이다 [7]. 또한, 대부분의 아민 추출제들은 계면에 대한 활성이 있기 때문에

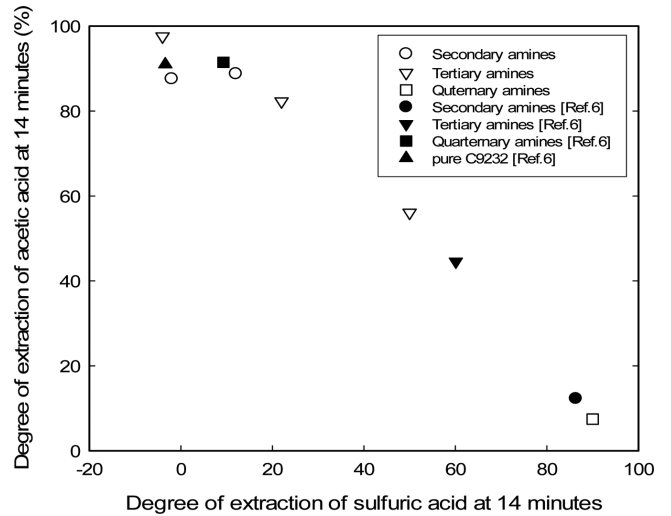


Fig. 4. Relationship between final degrees of acetic acid and sulfuric acid in the ELM systems with various amine extractants (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4 vol% C9232; Stripping phase: 1 mol/dm³ NaOH).

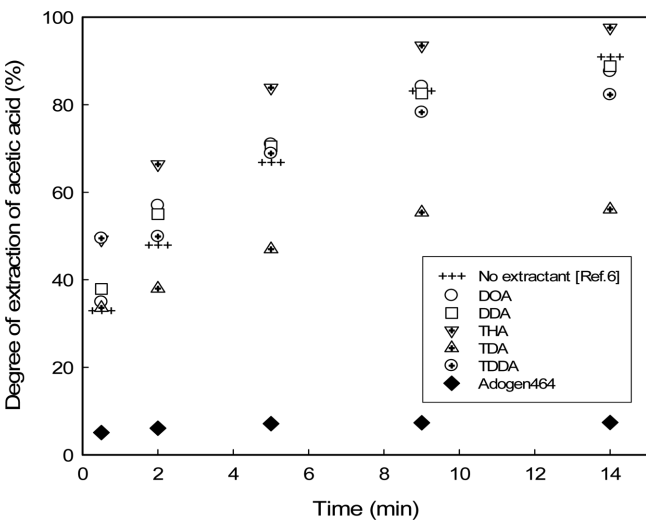


Fig. 3. Effect of amine extractant type on degree of extraction of acetic acid from a simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4vol% C9232; Stripping phase: 1 mol/dm³ NaOH).

에멀전의 외부 및 내부 계면에서 유화제와 경쟁적인 흡착을 하면서 막의 안정성을 저하시킬 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼, TDA나 Adogen 465의 초산 추출율이 추출제가 없는 경우보다 추출율이 훨씬 낮은 결과를 주는 것이 이것을 뒷받침한다. 이러한 점들이 본 에멀전형 액막법에서 초산 추출율이 아민 종류 또는 분자사슬 길이와 특별히 의존적인 관계를 나타내지 않게 만드는 것으로 추정된다. Fig. 4는 황산의 최종 추출율과 초산의 최종 추출율의 연관성을 보여준다. 황산의 최종 추출율이 증가함에 따라 초산의 추출율은 감소하였다. 이 결과로부터 아민계 추출제를 사용하는 에멀전형 액막계에서 초산과 황산의 경쟁적인 추출이 일어나고 초산의 최종 추출율이 추출제 종류 보다는 각 추출제와 산 간의 반응성에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

원료상으로부터 회수상으로 물이 이동하여 에멀전 팽윤이 일어나면 막과피(membrane breakage)가 심해지거나 회수상으로 추출된 성분이 희석될 수 있기 때문에 파라핀유(paraffin oil) 또는 시클로헥사논(cyclohexanone)을 유기 액막상에 첨가하여 이러한 단점을 극복하려는 노력이 있었다[15]. 본 연구에서도 이런 첨가물들이 초산 추출에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이런 첨가물들은

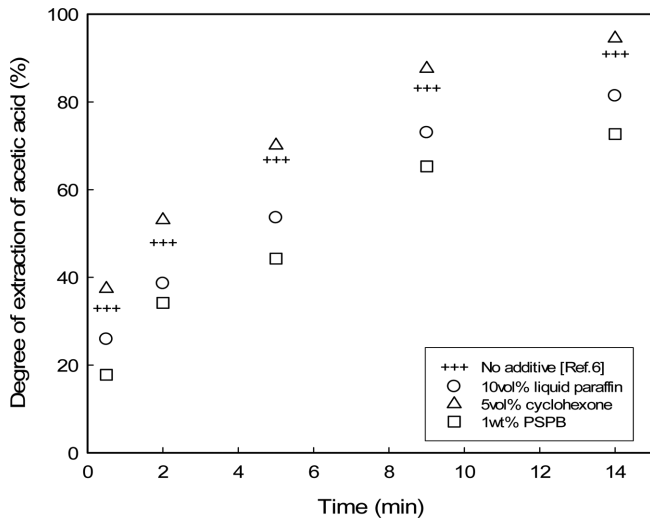


Fig. 5. Effect of membrane additive on degree of extraction of acetic acid from a simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4 vol% C9232; Stripping phase: 1 mol/dm³ NaOH).

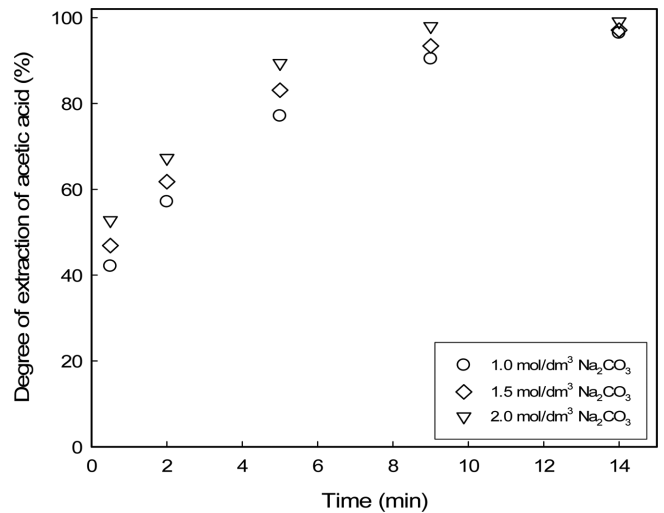


Fig. 6. Effect of Na₂CO₃ concentration in the stripping phase on degree of extraction of acetic acid from a simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4vol% C9232).

사용한 경우(파라핀유에 대한 자일로스 및 황산의 최종 추출율: -2.98%와 -1.96%; 시클로헥산에 대한 자일로스 및 황산의 최종 추출율: -2.60%와 -2.89%)와 사용하지 않은 경우에 대한 자일로스 및 황산의 최종 추출율(-4.44%와 -3.40%)이 거의 차이가 없는 것으로 보아 현 시스템에서는 이런 첨가물들이 에멀전 팽윤에 미치는 영향이 미미하다는 것을 알 수 있다. 한편 파라핀유와 같은 점도가 높은 물질이 첨가되는 경우에는 오히려 액막의 점도가 상승하여 액막 내의 C9232 또는 그것의 복합체에 대한 분자 확산 계수는 물론 총 물질 전달 계면적의 감소를 초래하여 궁극적으로 초산 추출율을 저하시켰다. 시클로헥산의 경우에는 초산 추출율이 첨가물을 사용하지 않을 경우보다 다소 높았는데, 이것은 에멀전형 액막법을 이용한 젯산 추출에서 시클로헥산 농도 증가와 함께 추출율이 증가함을 밝힌 Mok 등[15]의 연구 결과와 일치하였다. 결론적으로 에멀전형 액막법에서 액막상에 첨가물로 시클로헥산이 사용될 경우 카르복시산의 추출에 매우 긍정적인 영향을 준다는 것을 재확인할 수 있었다. 다만, 시클로헥산의 물에 대한 용해도가 [16]가 50 g/L (30 °C)이어서 실제 상업적인 에멀전형 액막 공정에 적용될 경우 수용상으로 시클로헥산이 용해될 수 있는 문제점을 해결하는 것이 선행되어야 한다. 적은 양의 점탄성 고분자를 액막에 첨가하여 액막을 비뉴턴 유체의 형태로 전환하여 에멀전의 안정성을 높여 궁극적으로 용질의 추출율을 높게 유지시키고 동시에 농축율을 향상시키기 위한 시도들이 있었다[17,18]. 이러한 목적을 이루기 위하여 본 연구에서는 액막 무게의 1 wt%에 해당되는 PSPB를 사용하였다. 첨가제를 넣지 않을 때 보다 오히려 농축율(4.8)은 낮았으며, 최종 추출율도 72.7%에 머물렀다. 이러한 결과는 PSPB의 첨가로 인해 생길 수 있는 장점들이 액막의 점도 상승으로 생기는 단점들을 능가하지 못했음을 보여준다.

3-2-2. 회수제가 탄산나트륨 수용액일 경우

일반적으로 에멀전형 액막법에서 원료상에 있는 산을 추출하기 위하여 회수상으로 알칼리 수용액을 사용한다. 3-2-1절에서는 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거를 위해 수산화나

트륨 수용액이 사용되었으며, 여기에서는 탄산나트륨 수용액이 사용되었다. 두 알칼리 수용액 모두 에멀전형 액막계에서 가장 널리 사용되지만, 원료상의 산, 액막상의 추출제 및 계면활성제의 종류가 동일한 계라도 어떤 알칼리 수용액을 사용했느냐에 따라 에멀전의 안정성이 상당히 달라질 수 있다. 이와 관련된 체계화된 연구는 아직 전무한 실정이다. 상업용 아민계 추출제 없이 순수한 C9232가 초산의 추출제 역할을 하는 에멀전형 액막계에서 회수상에 있는 탄산나트륨의 초기 농도가 초산의 추출에 미치는 영향이 Fig. 6에 보여진다. 원료상과 회수상간의 수소 이온 농도차가 초산 추출에 대한 추진력이기 때문에 탄산나트륨의 초기 농도가 높을수록 초산의 추출율이 높았다. 초산의 최종 추출율은 조사된 탄산나트륨 농도범위에서 96.4-99.1이었다. 초산 및 자일로스의 농축율은 탄산나트륨 농도에

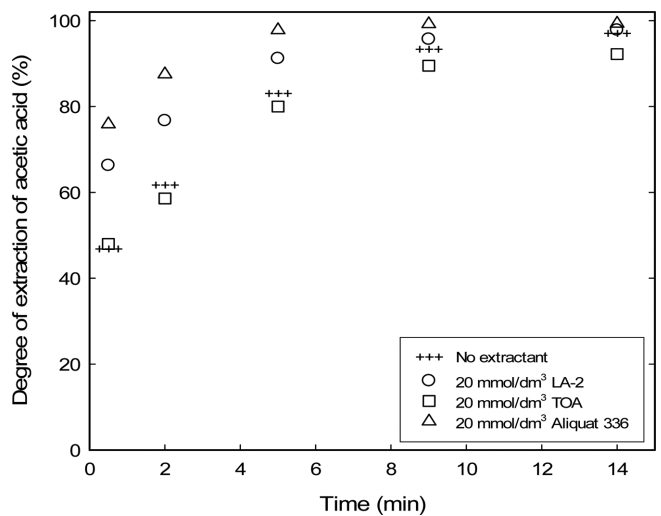


Fig. 7. Effect of amine extractant type on degree of extraction of acetic acid from a simulated hemicellulosic hydrolysate in the ELM system (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4 vol% C9232; Stripping phase: 1.5 mol/dm³ Na₂CO₃).

Table 2. Degrees of extraction and enrichment ratios of acetic acid, xylose, sulfuric acid at 14 minutes in the ELM systems with different amine extractants (Feed phase: 50 mmol/dm³ acetic acid, 100 mmol/dm³ xylose, 50 mmol/dm³ sulfuric acid; Membrane phase: 4vol% C9232; Stripping phase: 1.5 mol/dm³ Na₂CO₃)

Extractant type and concentration	Degree of extraction (%)			Enrichment ratio*	
	Acetic acid	Xylose	Sulfuric acid	Acetic acid	Xylose
No extractant	97.1	-6.84	-5.93	4.07	0.230 ^a
20 mmol/dm ³ LA-2	97.8	-9.87	91.8	3.57	0.583 ^a
20 mmol/dm ³ TOA	92.2	-8.03	39.2	4.25	0.347 ^a
20 mmol/dm ³ Aliquat 336	99.3	-11.7	37.2	3.17	0.043 ^a

^aApparent value described in Section 2-2.

*Enrichment ratios of sulfuric acid are not available.

크게 영향을 받지 않았으며, 그 범위는 각각 3.71~4.07과 0.23~0.25 이었다. 따라서, 추출제가 없는 경우에는 초산 농축율은 다소 낮은 편이지만, 자일로스의 손실도 비교적 적고 초산의 최종 추출율은 높고 자일로스 및 황산의 최종 추출율은 낮기 때문에 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산을 제거 및 회수 목적으로 사용할 만한 분리 기술이라고 할 수 있다.

회수상이 탄산나트륨일 때, 에멀전형 액막법에서 가장 많이 사용되는 2~4차 아민인 LA-2, TOA와 Aliquat 336을 사용하여 모사 헤미셀룰로오스 가수분해액에 있는 각 성분의 추출율에 대하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초산의 초기 추출 속도는 추출제가 없는 경우보다는 추출제가 있는 경우에 더 높았지만, 초산의 최종 추출율은 LA-2와 Aliquat 336의 경우만 추출제가 없는 경우보다 약간 높았고 TOA의 경우에는 오히려 약간 더 낮았다. Table 2에 의하면 LA-2의 경우에는 초산의 최종 추출율뿐만 아니라 황산의 최종 추출율도 매우 높았는데, 이런 경향은 추출제로 LA-2를 사용하여 자일로스로부터 높은 추출율로 황산을 제거했던 Lee[12]의 연구 결과와 일맥상통한다. 이 때 자일로스의 손실이 비교적 크고, 초산의 농축율이 낮은 점을 감안할 때 LA-2는 초산을 회수하는 목적으로 사용하기에는 적합하지 않은 것으로 보인다. 다만, 초산을 회수할 목적 없이 초산과 황산을 동시에 제거할 목적으로 LA-2가 사용된다면 상업적 응용 가능성이 다소 있어 보이지만, ELM 종료 시점인 14분에 점성이 매우 높아진 에멀전을 다루기가 어려웠던 점은 앞으로 해결해야 할 과제인 것으로 보인다. 나머지 두 다른 추출제를 사용한 경우에는 초산의 높은 최종 추출율에도 불구하고 그것의 농축율이 비교적 낮았으며, 황산의 최종 추출율은 40% 근처에 이르렀다. 이러한 결과들도 TOA나 Aliquat 336이 초산의 회수보다는 제거 목적으로만 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알려준다.

4. 결 론

회수상이 수산화나트륨 수용액일 때, 유화제로 C9232와 Span 80의 혼합물을 사용하거나 시클로헥사논 또는 THA를 액막상에 첨가하여 초산의 최종 추출율을 상승시킬 수 있었다. 이 때 자일로스 및 황산의 손실이 높지 않았고 초산의 농축율이 비교적 높았기 때문에 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거 및 회수 목적으로 활용될 수 있을 것으로 보인다. 또한, 수산화나트륨 수용액을 사용하는 에멀전형 액막계에서는 초산과 황산이 경쟁적으로 추출되기 때문에 초산 회수 목적을 위해서는 황산 추출이 되지 않는 아민 추출제를 사용해야 한다.

회수상이 탄산나트륨 수용액일 때, 아민계 추출제가 사용될 경우

초산뿐만 아니라 황산의 최종 추출율도 제법 높았다. 이러한 이유 때문에 초산의 회수 보다는 초산과 황산을 동시에 제거할 목적으로 활용하는 것이 바람직해 보인다. 한편, 추출제가 없는 경우에는 조사된 탄산나트륨 농도에 관계없이 95% 이상의 매우 높은 초산 제거율을 보였고, 수산화나트륨 수용액을 쓸 때 보다 초산의 농축율은 약간 낮고 자일로스의 손실은 약간 높았다. 그럼에도 불구하고, 이 에멀전형 액막계는 실제 헤미셀룰로오스 가수분해액으로부터 초산의 제거 및 회수 목적을 위해 적합한 분리 시스템이라고 할 수 있다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(NRF-2010-0023390). 또한 저자들은 Infineum UK Ltd.에게 C9232의 제공에 대해 감사드립니다.

References

- Grzenia, D. L., Schell, D. J. and Wickramasinghe, S. R., "Membrane Extraction for Removal of Acetic Acid from Biomass Hydrolysates," *J. Membr. Sci.*, **322**, 189-195(2008).
- Na, B. and Lee, J., "Study on the Hydrolysis Kinetics of Xylan on Different Acid Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(2), 226-232(2014).
- Carvalho, F., Duarte, L. C., Lopes, S., Parajó, J. C., Pereira, H. and Girio, F. M., "Evaluation of the Detoxification of Brewery's Spent Grain Hydrolysate for Xylitol Production by *Debaryomyces hansenii* CCM1 941," *Process Biochem.*, **40**, 1215-1223(2005).
- Carvalho, G. B. M., Mussatto, S. I., Candido, E. J. and Silva, J. B. A. E., "Comparison of Different Procedures for the Detoxification of Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate for Use in Fermentative Processes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 152-157(2006).
- Mancilha, I. M. and Karim, M. N., "Evaluation of Ion Exchange Resins for Removal of Inhibitory Compounds from Corn Stover Hydrolysate for Xylitol Fermentation," *Biotechnol. Prog.*, **19**, 1837-1841(2003).
- Villarreal, M. L. M., Prata, A. M. R., Felipe, M. G. A. and Silva, J. B. A. E., "Detoxification Procedures of Eucalyptus Hemicellulosic Hydrolysate for Xylitol Production by *Candida guilliermondii*," *Enzyme Microb. Technol.*, **40**, 17-24(2006).
- Lee, S. C., "Development of An Emulsion Liquid Membrane System for Removal of Acetic Acid from Xylose and Sulfuric Acid

- in a Simulated Hemicellulosic Hydrolysate,” *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 540-546(2013).
8. Weng, Y. H., Wei, H. J., Tsai, T. Y., Chen, W. H., Wei, T. Y., Hwang, W. S., Wang, C. P. and Huang, C. P., “Separation of Acetic Acid from Xylose by Nanofiltration,” *Sep. Purif. Technol.*, **67**, 95-102(2009).
 9. Zhou, F., Wang, C. and Wei, J., “Separation of Acetic Acid from Monosaccharides by NF and RO Membranes: Performance Comparison,” *J. Membr. Sci.*, **429**, 243-251(2013).
 10. Sainio, T., Turku, I., Heinonen, J., “Adsorptive Removal of Fermentation Inhibitors from Concentrated Acid Hydrolysates of Lignocellulosic Biomass,” *Bioresour. Technol.*, **102**, 6048-6057(2011).
 11. Nam, H. G. and Mun, S., “Optimal Design and Experimental Validation of a Three-zone Simulated Moving Bed Process on the Amberchrom-CG161C Adsorbent for Continuous Removal of Acetic Acid from Biomass Hydrolysate,” *Process Biochem.*, **47**, 725-734(2012).
 12. Lee, S. C., “Purification of Xylose in Simulated Hemicellulosic Hydrolysates Using a Two-step Emulsion Liquid Membrane Process,” *Bioresour. Technol.*, **169**, 692-699(2014).
 13. Lee, S. C., “Extraction of Succinic Acid from Simulated Media by Emulsion Liquid Membrane,” *J. Membr. Sci.*, **381**, 237-243(2011).
 14. Lee, S. C. and Hyun, K. S., “A study on Reactive Extraction Equilibrium Between Acetic Acid and Bis-succinimide of C9232,” *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(7), 1454-1457(2013).
 15. Mok, Y. S., Lee, K. H. and Lee, W. K., “Control of Swelling in Liquid Emulsion Membrane Employed for Lactic Acid Separation,” *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **65**, 309-316(1996).
 16. O’Neil, M. J., Smith, A., Heckelman, P. E., The Merck Index, 13th ed., Merck & Co., NJ(2001).
 17. Lee, S. C., “Development of a More Efficient Emulsion Liquid Membrane System with a Dilute Polymer Solution for Extraction of Penicillin G,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 207-212(2008).
 18. Skelland, A. H. P. and Meng, X. M., “Non-Newtonian Conversion Solves Problems of Stability, Permeability, and Swelling in Emulsion Liquid Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **158**, 1-15(1999).