

페놀케톤 3종의 추출 및 흡착에 관한 연구

이상철[†]

군산대학교 화학공학과
54150 전라북도 군산시 대학로 558

(2022년 9월 6일 접수, 2022년 10월 12일 수정본 접수, 2022년 10월 17일 채택)

A Study on Extraction and Adsorption of Three Phenolic Ketones

Sang Cheol Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, 558 Daehak-ro, Gunsan, Chonbuk, 54150, Korea
(Received 6 September 2022; Received in revised from 12 October 2022; Accepted 17 October 2022)

요 약

목질계 바이오매스 가수분해액에 존재하는 알코올 발효 저해물질인 페놀화합물 중 물리화학적 유사성이 높은 페놀 케톤 3종에 대한 추출 및 흡착 특성을 조사하였다. 반응추출을 이용하여 페놀케톤 3종으로 부터 acetosyringone을 선택적으로 분리하는 데 가장 적합한 염기성 추출제가 trioctylphosphine oxide라는 것이 밝혀졌다. 또한, 고분자 중성수지 흡착제인 XAD16을 이용한 흡착 또는 hexane을 이용한 물리추출이 4'-hydroxyacetophenone (HAP)과 acetovanillone (AVO)의 분리에 적합한 분리 방법임을 알 수 있었다. 동등한 질량백분율로 존재하는 페놀케톤 3종을 분리 및 농축하기 위하여 위에서 언급한 추출 및 흡착을 포함한 5단계 분별화 공정이 처음으로 제안되었다. 분별화 공정의 단계 4와 5로서 hexane에 의한 물리추출 및 NaOH 용액에 의한 역추출이 각각 사용되었을 때, 페놀케톤 3종의 순도를 거의 70% 이상 얻는 것이 가능하였다.

Abstract – The extraction and adsorption characteristics for three phenolic ketones with high physicochemical similarity among phenolic compounds, which are alcohol fermentation inhibitors in lignocellulosic biomass hydrolysates, were investigated. The most suitable basic extractant for selectively separating acetosyringone from three phenol ketones by reactive extraction was found to be trioctylphosphine oxide. In addition, it was found that adsorption using XAD16, a polymer neutral resin adsorbent, or physical extraction using hexane, was a suitable separation method for separation of 4'-hydroxyacetophenone (HAP) and acetovanillone (AVO). A five-step fractionation process including extraction and adsorption mentioned above has been first proposed to separate and concentrate the three phenol ketones present at equal mass percentages. When physical extraction with n-hexane and re-extraction with an aqueous NaOH solution were used as the steps 4 and 5 in the fractionation process respectively, it was possible to obtain almost 70% or more of the purity of three phenolic ketones.

Key words: Phenolic ketones, Reactive extraction, Physical extraction, Adsorption, Fractionation

1. 서 론

목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)는 탄수화물 고분자인 셀룰로오스(cellulose)와 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 그리고 방향족 고분자인 리그닌(lignin)으로 주로 구성된다. 효소가수분해에 의해 탄수화물 고분자로부터 단당을 얻기 전에 다양한 열화학적

전처리, 즉 산가수분해(acid hydrolysis), 알칼리가수분해(alkali hydrolysis)와 산화 전처리(oxidative pretreatment) 등이 선행되는데, 이 전처리 과정 동안 당이외에 지방족 포화 카르복시산(aliphatic carboxylic acids), 푸란유도체(furan derivatives)와 페놀화합물(phenolic compounds)과 같은 알코올 발효 저해 물질들(alcoholic fermentation-inhibitory chemicals)이 생성된다[1,2]. 열화학적 전처리로부터 얻어진 가수분해액으로부터 당을 정제하는 동안 발효 저해 물질들을 제거 및 폐기하는 것보다는 이들을 회수하여 부가가치를 높인다면 바이오 알코올 제조 공정의 경제성을 한층 더 높일 수 있을 것으로 보인다. 이러한 목표를 달성하기 위하여 다양한 분리공정, 특히 흡착 및 막분리 공정들이 적용되어 왔다[2-9].

[†]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.

Mota 등 [3]은 막분리로 전처리한 가수분해액을 비극성 흡착제인 SP700으로 충전된 고정층 흡착 컬럼에서 흡착 및 탈착 처리하여 페놀알데히드인 vanillin과 syringaldehyde를 다른 페놀산과 페놀케톤 들로부터 분리 및 농축하는데 중점을 두어 연구를 수행하였다. 벗짚 알칼리 가수분해액에 있는 페놀알데히드로부터 페놀산을 nanofiltration 막분리에 의해 분리하는 연구가 Li 등 [4]에 의해 수행되었다. 비록 그들이 3종의 페놀산에 대해 높은 농축율을 얻었지만, 유사한 물성을 갖는 페놀산 간의 분리는 고려하지 않았다. 밀기울 (wheat bran) 가수분해액에 있는 당으로부터 페놀산인 ferulic acid를 제거하기 위하여 nanofiltration 막분리가 Domingos 등 [5]에 의해 적용되었지만, 막의 비가역적인 오염으로 인한 당의 투과도 (permeability) 감소가 문제점으로 대두되었다.

가수분해액으로부터 당을 정제하고 동시에 발효 저해 물질들을 부가가치화 하려는 노력은 Lee 등 [2,6-8]에 의해 선도적으로 수행되었다. Lee와 Park[6]은 가수분해액으로부터 당 손실없이 자일로스를 회수하는 3단계 당 정제 공정을 개발하였다. 이때 활성탄 흡착에 의해 가수분해액으로부터 푸르푸랄 및 페놀산이 먼저 제거되었으며, xylose, 황산 및 초산이 2단계 에멀전형 액막법에 의해 선택적으로 분리되었다. 이 공정을 개선할 목적으로 Lee[7,8]는 헥산에 의한 푸르푸랄의 물리추출(physical extraction), 유기인산계 추출제를 사용하는 에멀전형 액막법(emulsion liquid membrane)에 의한 초산 추출과 중성 고분자수지 흡착제인 L-493에 의한 5-hydroxymethylfurfural 흡착을 포함시킨 5단계 당 정제 공정을 제안하였다. Lee와 Kim [2]은 중성 및 음이온교환 고분자수지 흡착제를 사용하여 가수분해액으로부터 xylose, 초산, 황산, 푸르푸랄, 5-hydroxymethylfurfural, 페놀산과 페놀알데히드를 선택적으로 분리할 수 있는 6단계 당 정제 공정을 개발하였다.

목질계 바이오매스 가수분해액에 존재하는 페놀화합물 종류는 페놀산, 페놀 알데히드와 페놀케톤 등이 있다[9,10]. Gomes와 Rodrigues[9]는 2종의 페놀산, 3종의 페놀알데히드와 2종의 페놀케톤으로 구성된 가수분해액을 비극성 흡착제 SP700으로 충전된 고정층 흡착 컬럼을 이용하여 분리하고자 했다. 페놀화합물의 작용기, 즉 카르복시기, 알데히드기와 케톤기가 다를 경우 이들 간의 분리는 가능했지만, 동일한 작용기를 가진 페놀화합물 간에는 분리가 거의 되지 않았다. 그럼에도 불구하고 이 연구를 제외하면 유사한 물리화학적 성질 및 구조를 갖는 페놀케톤 간의 분리에 대한 연구는 거의 전무하다. 따라서, 본 연구에서는 열화학적 전처리 과정 중에 얻어지는 가수분해액에서 흔히 볼 수 있는 Fig. 1의 페놀케톤 3종, 즉 4'-hydroxyacetophenone, acetovanillone과 acetosyringone에 대한 추출과 흡착특성을 우선적으로 조사하고, 이를 이용하여 페놀케톤 3종의 분별화를 처음으로 시도하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험재료

반응추출 및 흡착 실험의 원료로 사용될 페놀케톤 3종 수용액은 1L의 초순수에 4'-hydroxyacetophenone (HAP, 98%, Acros Organics), acetovanillone (AVO, 98% Acros Organics)와 acetosyringone (ASO, 97%, Sigma-Aldrich)를 각각 0.05 g을 가하여 준비되었으며, 그 수용액의 pH는 황산(97%, Matsuno Chemicals) 또는 수산화나트륨(98%, Daejung Chemicals and Metals)을 사용하여 조절되었다.

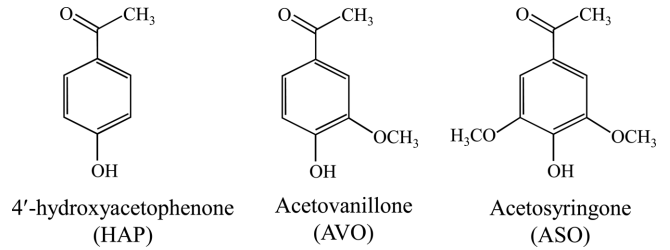


Fig. 1. Structure of three phenolic ketones.

반응 추출계에서 4가지 다른 염기성 추출제가 페놀케톤 3종의 추출률에 미치는 영향이 조사되었다. 염기성 추출제 중에서 아민계 추출제로는 2차아민인 Amberlite LA-2 (LA-2, Merck), 3차 아민인 trioctylamine (TOA, 99%, Sigma-Aldrich), 4차아민인 Adogen 464 (Sigma-Aldrich)이 사용되었으며, 인산계 추출제로는 trioctylphosphine oxide (TOPO, 99%, Sigma-Aldrich)이 사용되었다. 이때 유기상의 용매로는 n-hexane (헥산, HPLC급, Duksan)이 사용되었다.

흡착제로는 고분자 중성 수지인 Amberlite XAD16N (XAD16, Supelco)가 페놀케톤 3종의 흡착률을 비교하기 위하여 사용되었다. 이 수지는 사용전에 다음처럼 정제되었다: 25 °C로 유지되는 진탕기 내의 200 mL 삼각플라스크에 고분자 수지와 에탄올을 1:6(w/v) 비율로 넣고, 3 h 동안 교반하면서 XAD16이 세척되었다. 그 수지는 여과지(Hyundai Micro, No.10)에 여과되었고, 여과된 수지와 초순수를 1:6(w/v) 비율로 30분 동안 세척되었다. 최종적으로, 흡착 연구를 위해 12시간 이상 동안 120 °C를 유지시키면서 오븐에서 건조되었다.

2-2. 회분식 추출 및 흡착 실험

페놀케톤 3종에 대한 액-액 추출은 2가지 방법, 즉 물리추출과 반응추출(reactive extraction)에 의해 시도되었다. 첫째, 반응추출 실험에서는 초순수 또는 pH 조절된 수용액에 용해된 페놀케톤 3종과 헥산에 용해된 염기성 추출제 간의 추출 평형이 조사되었다. 수용상에 있는 페놀케톤 3종의 농도는 각각 0.05 g/L이었으며, 유기상에 있는 추출제의 농도는 각 반응추출 실험에서 사용되는 추출제의 종류에 따라 달랐다. 준비된 수용상과 유기상을 각각 15 mL씩 넣은 100 mL 삼각플라스크를 25 °C와 150 rpm으로 유지되는 진탕기에 담고 혼합하였다. 최소 1시간 이상 교반 후 두 상을 분액깔때기에 의해 상 분리하고, 수용상의 페놀케톤 3종의 농도를 고성능액체크로마토그래피에 의해 정량하였다. 둘째, 물리추출 실험에서는 초순수 또는 pH 조절된 수용액에 용해된 페놀케톤 3종과 순수한 헥산 간의 물리적 평형이 조사되었다. 수용상에 있는 페놀케톤 3종의 농도와 실험방법은 위에서 언급한 반응추출 실험과 동일하였지만, 수용상에 대한 유기상의 부피비는 3~18이었다.

회분식 흡착 평형 실험은 주어진 양의 XAD16과 위에서 언급된 페놀케톤 3종 수용액(15 mL)을 100 mL 삼각플라스크에 넣고, 반응추출 실험과 동일한 방법으로 진탕기에서 3시간 동안 혼합하였다. 여과지를 사용하여 XAD16을 제거한 후 얻어진 수용액 중의 페놀케톤 3종은 고성능액체크로마토그래피에 의해 분석되었다.

2-3. 분별화 실험

분별화 실험의 원액은 페놀케톤 3종을 초순수에 용해시켜

0.05 g/L의 농도를 갖도록 준비하였다. 헥산에 용해시킨 55 mM TOPO를 갖는 유기상과 원액 수용상이 1:1로 진탕기에서 혼합되었다. 분액깔때기에 의해 상분리한 후 수용상과 유기상을 얻었다. 이 유기상은 0.05 M NaOH 수용액에 의해 역추출되었으며, 역추출 수용액은 황산을 가하여 pH 3.0으로 조절되었다. pH조절 수용액은 2 가지 분리법에 의해 처리되었다. 첫째는 수용액 15 mL에 0.15, 0.20 또는 0.25 g의 XAD16을 투입하여 흡착 처리되었고, 두번째는 수용상에 대한 헥산의 상비가 1:9, 1:12 또는 1:15로 물리추출 되었다. 흡착 처리된 XAD16 또는 물리추출의 추출상은 70% 에탄올 수용액 또는 0.05 M NaOH 수용액에 의해 탈착 또는 역추출되었다. 위에서 언급한 분별화 실험을 구성하는 모든 추출 및 흡착 실험에서 각 상간의 혼합은 25 °C, 150 rpm, 3 h의 조건하에서 진탕기 내에서 이루어졌다. 또한, 분별화 과정에서 얻어진 수용상에 있는 페놀케톤 3종은 액체크로마토그래피에 의해 정량분석되었다.

2-4. 분석

각 수용상에 있는 HAP, AVO와 ASO의 농도는 4.6×250 mm

Cartenoid 칼럼(YMC)과 autosampler (Waters 2707)이 장착된 액체 크로마토그래피(HPLC, Waters)를 사용하여 결정되었다. 0.05 vol% 인산수용액과 acetonitrile을 85:15로 혼합하여 만든 이동상은 1.0 ml/min의 유속으로 칼럼을 통하여 흘렸으며, 칼럼온도는 35 °C로 유지되었다. 검출기는 photodiode array detector (Waters 996)가 사용되었으며, 이때 전형적인 HAP, AVO 및 ASO의 머무름 시간 (retention time)은 각각 13.5, 18.3과 21.8분이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 페놀케톤 3종 혼합물로부터 ASO를 선택적으로 분리하는데 적합한 반응추출 시스템

페놀케톤 3종 혼합물로부터 ASO를 선택적으로 분리하는 기술로서 반응추출법이 고려되었으며, 이를 위해 대표적인 4가지 다른 염기성 추출제가 사용되었다. 이것은 염기성추출제가 ASO와 비교하여 HAP와 AVO의 상대적 추출률(또는 제거율)이 높았기 때문이었다. 페놀케톤 3종 혼합물로부터 ASO를 가장 잘 선택적으로 제거하는

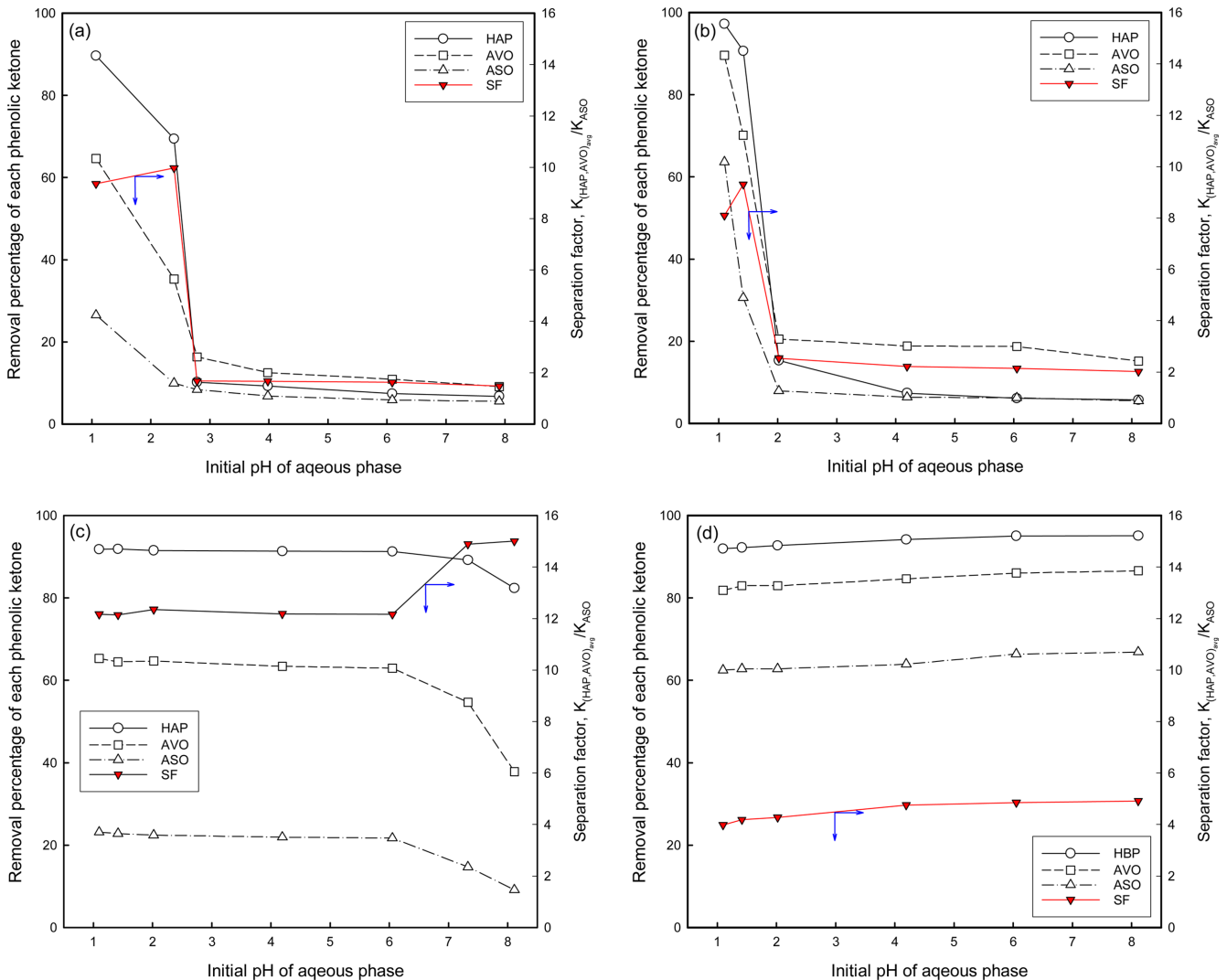


Fig. 2. Removal percentage of each phenolic ketone in aqueous phase and separation factor of averaged HAP and AVO to ASO as a function of initial pH of aqueous phase in a reactive extraction system with a basic extractant. (a) 50 mM Amberlite LA-2, (b) 50mM trictoylamine (c) 25 mM trictoylphosphine oxide (d) 25 mM Adogen 464. Aqueous feed solution (15 mL): 0.05 g/L HAP, 0.05 g/L AVO, 0.05 g/L ASO; Organic solution (15 mL); Organic solvent: hexane.

추출제를 판단하는 수치적 척도로서 다음과 같은 분리인자 (separation factor, SF)가 정의되었다:

$$SF = \frac{K_{(HAP,AVO)_{avg}}}{K_{ASO}} \quad (1)$$

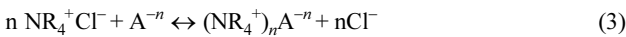
여기에서 K_{ASO} 는 ASO의 분배계수(distribution coefficient)이며, $K_{(HAP,AVO)_{avg}}$ 는 각 상에서의 HAP와 AVO의 평균농도를 사용하여 얻어진 분배계수이다. SF의 크기가 더 클수록 페놀케톤 3종 혼합물로부터 ASO를 선택적으로 제거하기가 보다 용이하다는 것을 의미한다.

Fig. 2a-Fig. 2d는 다른 초기 pH를 갖는 페놀케톤 원료 수용상과 염기성추출제를 함유하는 유기상 간의 반응추출 평형 후 얻어진 각 페놀케톤의 제거율(좌측 y축 값)과 SF(우측 y축 값)을 보여준다. 2차(LA-2)와 3차(TOA) 아민계 추출제(LA-2)의 경우 모든 페놀케톤의 추출률이 낮은 pH에서부터 pH 증가와 함께 빠르게 감소하였으며, 인산계 추출제(TOPO)의 경우 pH가 6이상이 되면서 pH 증가와 함께 빠르게 감소하였다. 이것은 2차와 3차 아민계 또는 인산계 추출제와 약산 간에 일어나는 다음과 같은 반응으로 설명될 수 있다 [11,12]:



여기서 HA는 약산인 페놀케톤이고, B는 추출제이며, 식 (2)의 화학양론 계수들, m과 n은 유기상의 추출제 및 희석제의 종류에 밀접하게 의존한다. 약산은 높은 pH에서 protonated acid molecule (HA)이 적게 생성된다. 따라서 식 (2)에서 볼 수 있는 것처럼, pH가 증가함에 따라 산-아민 복합체인 $(HA)_m B_n$ 의 생성이 줄어들기 때문에 모든 페놀케톤의 추출률이 줄어들었다.

반면 4차 아민계 추출제와 페놀케톤 간의 반응은 다음과 같은 식에 의해 표현된다[2]:



여기서 A^{-n} 은 페놀케톤의 짝염기(conjugate base), $NR_4^+ Cl^-$ 는 4차 아민계 추출제, Cl^- 는 염소이온이며, $(NR_4^+)_n A^{-n}$ 은 산-아민 복합체(acid-amine complex)이다. 식 (3)에 묘사된 것처럼, unprotonated acid molecule (A^{-n})이 4차 아민계 추출제와 반응성이 높기 때문에 일반적으로 pH가 증가함에 따라 추출률이 증가한다. 다만, Fig. 2d (Adogen 464)에서 볼 수 있는 것처럼, 조사된 pH 영역내에서 모든 페놀케톤의 추출률은 pH 증가와 함께 미미하게 증가하였으며, SF는 pH 값과 관계없이 5이하이었다. 즉, 다른 3가지 추출제들과 비교할 때 Adogen 464의 경우 각 페놀케톤의 추출률 간에 큰 차이는 없었으며, 따라서, Adogen 464는 페놀케톤 3종을 분별화 목적으로 사용하기에는 가장 부적합한 추출제임을 알 수 있었다.

LA-2 (Fig. 2a)와 TOA (Fig. 2b)의 경우, pH가 3이하일 때 SF는 비교적 큰 값을 가졌지만, 그것의 최대값은 9~10 근처에 있었다. TOPO (Fig. 2c)의 경우, 조사된 pH 범위에서 SF는 최소 12보다 큰 값을 가졌다. 각 추출제의 SF 크기로 판단할 때, TOPO가 ASO를 선택적으로 제거하는 목적에 가장 잘 부합하는 추출제로 보인다. 그러나, pH가 6보다 높아지면서 SF가 빠르게 증가하였지만 HAP와 AVO의 추출률이 빠르게 감소했기 때문에, HAP와 AVO의 추출률과 SF가 동시에 높게 유지되는 pH 범위, 즉 pH 7이하에서 반응추출이 수행되는 것이 바람직해 보였다.

3-2. HAP와 AVO를 분리하는 데 적합한 분리 시스템

3-1장에서는 페놀케톤 3종 수용액 중에서 HAP와 AVO로부터 ASO를 선택적으로 제거하는데 적합한 추출제를 찾는 데 그 목적을 두었다. 이 때 반응추출 후 유기상인 추출상의 페놀케톤들은 알칼리 수용액에 의해 역추출되어야 하며, 이 수용액은 HAP와 AVO를 분리하기 위한 흡착 또는 추출 시스템의 원료가 된다. 이 수용액은 HAP와 AVO뿐만 아니라 적지 않은 양의 ASO를 함유하고 있기 때문에 3-2장에서는 HAP와 AVO 간의 분리 연구에 초점을 두지만 원료상으로 페놀케톤 3종 수용액이 사용되었다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼, AVO는 HAP의 3번 위치에 메톡시기(methoxy group) 그리고 ASO는 HAP의 3번과 5번 위치에 메톡시기가 치환되어 있는 구조를 갖는다. 메톡시기의 치환으로 인하여 페놀케톤의 비극성 정도가 달라진다. 따라서, 페놀케톤 3종의 비극성 정도의 차이를 이용하여 이들의 분리가 가능한 지를 확인하기 위하여 비극성 흡착제인 XAD16에 의한 흡착 평형 실험과 핵산을 이용한 물리추출 평형 실험이 수행되었다.

Fig. 3은 다른 초기 pH를 갖는 페놀케톤 3종 원료 수용상과 XAD16 흡착제 간의 흡착 평형 후 얻어진 각 페놀케톤의 제거율(좌측 y축 값)과 각 상에 존재하는 HAP와 AVO의 질량백분율(우측 y축 값)을 보여준다. 페놀케톤 3종 용액의 초기 pH값과 관계없이 AVO, ASO, HAP 순서로 흡착률이 낮았다. 이것은 비극성 흡착제인 XAD16에 대한 친유성 인력(hydrophobic interaction)이 AVO, ASO, HAP 순서로 비극성도가 낮아진다는 것을 의미한다. 약산인 페놀케톤은 pH 증가와 함께 protonated acid molecule의 수가 줄어들기 때문에 비극성 흡착제인 XAD16에 대한 흡착률이 감소한다. 비록 수용상의 pH가 7이상 일 때, pH 증가와 함께 고체상(흡착제)에 존재하는 AVO의 질량백분율은 비교적 빠르게 증가하였지만, 가장 흡착력이 높은 AVO뿐만 아니라 다른 두 페놀케톤의 흡착률도 매우 빠르게 감소했다. 한편, pH 7이하에서는 페놀케톤 3종 모두의 흡착률의 큰 변화는 없었으며, 각 상에서의 HAP와 AVO의 질량백분율도 거의 일정하였다. 결론적으로, pH 7이하에서 AVO의 흡착률을 높게 유지시키면서 동시에 HAP는 수용상에서 그리고 AVO는

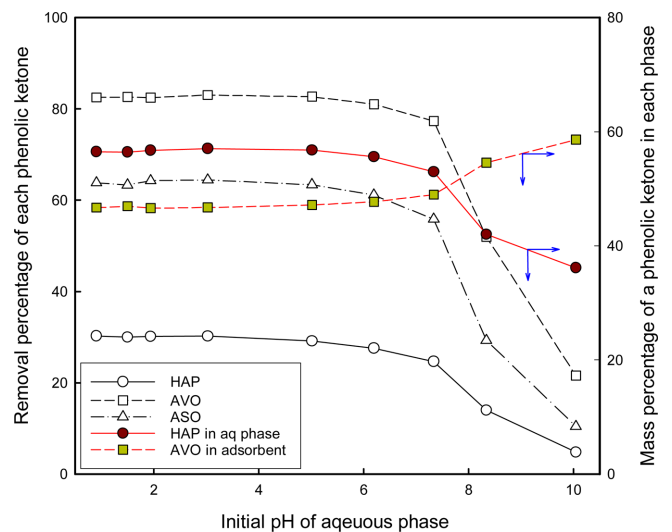


Fig. 3. Removal percentage of each phenolic ketone in aqueous phase in an adsorption system and mass percentage of a phenolic ketone in each phase. Aqueous feed solution (15 mL): 0.05 g/L HAP, 0.05 g/L AVO, 0.05 g/L ASO; XAD16 dosage: 0.2 g.

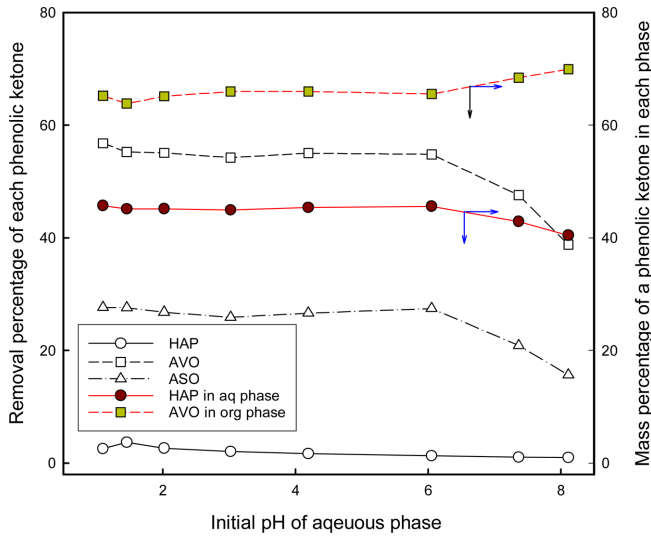


Fig. 4. Removal percentage of each phenolic ketone in aqueous phase in a physical extraction system and mass percentage of a phenolic ketone in each phase. Aqueous feed solution (15 mL): 0.05 g/L HAP, 0.05 g/L AVO, 0.05 g/L ASO; Organic solvent: hexane; Phase ratio of aqueous phase to organic phase: 1/6.

고체상에서 비교적 높은 질량백분율로 유지시키는 것이 가능했다.

Fig. 4는 다른 초기 pH를 갖는 페놀케톤 3종 원료 수용상과 순수한 헥산만으로 구성된 유기상의 부피비를 1:6으로 물리추출 평형 후 얻어진 각 페놀케톤의 제거율과 각 상에 존재하는 HAP와 AVO의 질량백분율을 보여준다. XAD16을 이용한 흡착 평형에서 얻은 결과와 마찬가지로, 페놀케톤 3종 용액의 초기 pH값과 관계없이 AVO, ASO, HAP 순서로 추출률이 낮았다. 헥산이 전형적인 비극성 유기용매임을 고려할 때, 이 결과는 AVO, ASO, HAP 순서로 비극성도가 낮아진다는 위의 설명을 뒷받침한다. 또한, 초기 pH값이 페놀케

톤 3종의 제거율(또는 추출률) 및 각 상에서의 HAP와 AVO의 질량 백분율에 미치는 영향도 흡착 평형과 매우 유사한 경향성을 보였다. 한편, pH 값에 관계없이 HAP의 추출률이 다른 페놀케톤의 추출률에 비해 극도로 낮은 결과를 보였고, 이것은 헥산에 의한 물리추출이 XAD16에 의한 흡착 보다 HAP와 AVO의 분리에 적합한 분리기술 일 수 있음을 보여주었다.

3-3. 추출과 흡착을 이용하여 페놀케톤 3종의 분별화

페놀케톤 3종의 질량백분율이 각 33.33% 인 원료 수용액을 추출 및 흡착을 이용하여 농축시키는 5 단계 분별화 공정을 Fig. 5의 직사각형 안에 나타냈다. 이 공정은 TOPO와 함께 원료 수용상의 반응추출(단계 1), NaOH 수용액과 함께 유기 추출상의 역추출(단계 2), 황산과 함께 알칼리 수용상의 산성화(단계 3), 산성 수용액의 XAD16 흡착처리/헥산 물리추출(단계 4), 에탄올 수용액에 의한 XAD16의 탈착/NaOH 수용액에 의한 헥산 추출상의 역추출(단계 5)로 구성된다. 또한, 주요 분리 단계 후 얻어진 수용상을 Fig. 5의 타원 안에 기호 A, B, C-1, C-2, D-1과 D-2로 표기하였으며, Table 1에 그 분리 단계의 주요 조건 및 수용상의 조성을 나타냈다.

단계 1에서는 헥산에 55 mM TOPO를 용해시킨 유기상에 의해 pH가 6.2인 원료수용액의 페놀케톤 3종이 반응추출되었다. 이때 수용상과 유기상의 부피비는 1:1이었다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼, 반응추출 후 수용상에서 75.5%의 ASO를 얻을 수 있었다. 단계 2에서는 단계 1에서 얻은 추출상의 페놀케톤이 동일한 부피의 0.05 M NaOH 수용액에 의해 역추출되었는데, 이때의 회수율은 100%이었다. 단계 3에서는 이 알칼리 수용액에 소량의 황산을 첨가하여 pH 3.0의 산성 수용액을 얻을 수 있었다. 단계 4-1에서는 산성 수용액을 XAD16에 의해 흡착하거나 또는 헥산에 의한 물리추출이 이루어졌다. 15 mL의 산성 수용액을 기준으로 XAD16의 투입량을 0.15 g-0.25 g의 범위에서 흡착하였을 때 수용상에서 70.0~78.0%의 HAP를 얻을 수 있었다. 이 결과는 비극성 흡착제인

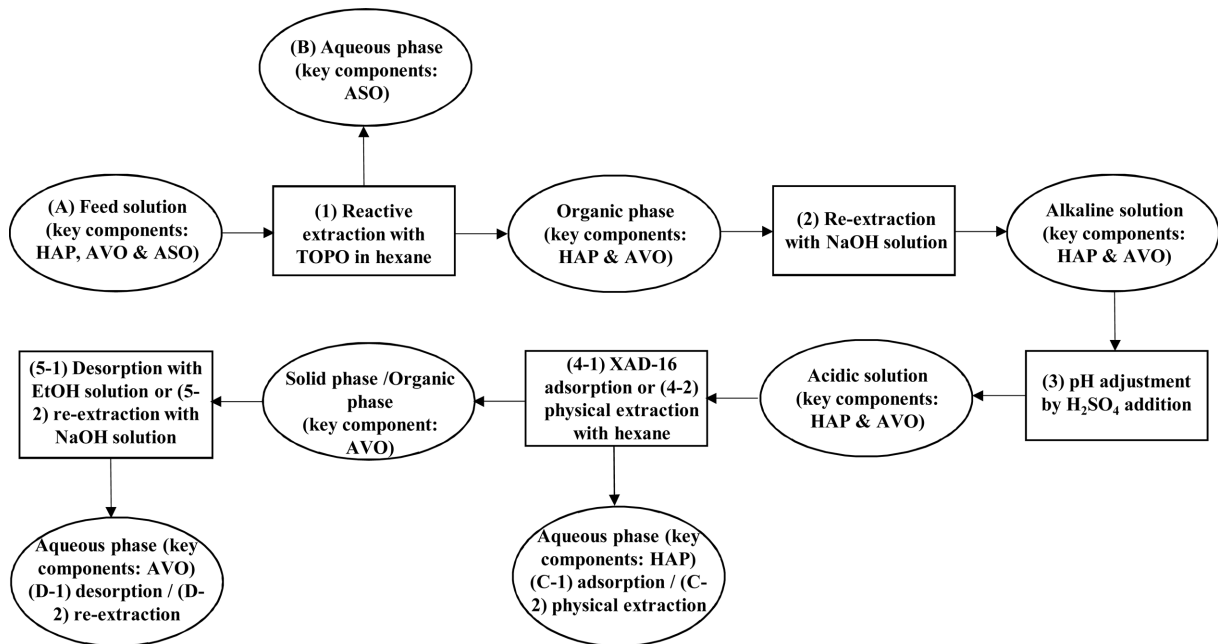


Fig. 5. A diagram of a five-step phenolic ketone fractionation process. Rectangle: physicochemical step; Ellipse: Type of a phase before or after each step.

Table 1. Composition of aqueous phase after each separation step in a fractionation process

| Feed or separation step | Dosage or phase ratio | Type of aqueous phase | Composition of aqueous phase(wt%) | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|------|------|
| | | | HAP | AVO | ASO |
| Feed solution | - | A | 33.3 | 33.3 | 33.3 |
| Reactive extraction with 55 mM TOPO | 1 | B | 3.6 | 20.9 | 75.5 |
| | 0.15 g | | 70.0 | 15.0 | 15.0 |
| | 0.20 g | C-1 | 75.1 | 11.9 | 13.0 |
| (4-1) Adsorption onto XAD16 | 0.25 g | | 78.0 | 10.2 | 11.7 |
| | 0.15 g | | 22.7 | 57.2 | 20.1 |
| | 0.20 g | D-1 | 25.6 | 53.5 | 20.9 |
| (5-1) Desorption with 70 vol% EtOH solution | 0.25 g | | 27.4 | 52.1 | 20.5 |
| | 9 | | 63.0 | 20.0 | 17.0 |
| | 12 | C-2 | 66.0 | 17.5 | 16.5 |
| (4-2) Physical extraction with hexane | 15 | | 69.1 | 15.3 | 15.6 |
| | 9 | | 5.7 | 74.7 | 19.6 |
| | 12 | D-2 | 7.8 | 72.1 | 20.1 |
| (5-2) Physical re-extraction with 0.05 M NaOH solution | 15 | | 10.6 | 68.6 | 20.8 |

XAD16의 투입량이 증가함에 따라 비극성도가 HAP보다 상대적으로 높은 AVO와 ASO의 흡착률이 증가했다는 것을 의미한다. 페놀케톤이 흡착된 XAD16을 70 vol% 에탄올수용액으로 처리(단계 5-1) 하였을 때 57.2~52.1%의 AVO가 얻어졌지만, HAP, AVO와 ASO의 탈착률이 각각 80.8~62.3%, 90.8~71.1%와 87.9~68.3%에 그쳤다. 단계 4-2의 물리추출에서는 산성수용액과 핵산의 상비를 1:9~1:15 까지 변화시켰을 때 수용상에서 63.0~69.1%의 HAP를 얻을 수 있었다. 이 결과는 상비가 증가함에 따라 산성수용액의 단위 부피당 비극성 유기용매인 핵산의 부피가 증가하기 때문에 비극성도가 HAP보다 상대적으로 높은 AVO와 ASO의 추출률이 증가했음을 내포한다. 0.05 M NaOH 수용액에 의한 역추출(단계 5-2)에서 74.7~68.6%의 AVO가 얻어졌으며, 이때 페놀케톤 3종 모두의 역추출율은 100%이었다. 위의 결과를 토대로 XAD16에 의한 흡착 또는 핵산에 의한 물리추출을 통하여 HAP와 AVO의 분별화가 가능함을 알 수 있었다. 비록 XAD에 의한 흡착이 핵산에 의한 물리추출보다 약간 더 높은 HAP의 질량백분율을 주었는지라도, 70 vol% 에탄올 수용액에 의한 탈착이 0.05 M NaOH에 의한 역추출보다 상대적으로 훨씬 낮은 AVO의 질량백분율을 주었다. 또한, XAD16로 흡착된 페놀케톤의 탈착이 어려웠으며, 비교적 높은 탈착률을 보이는 에탄올 수용액의 경우에도 90%를 넘기가 어려웠다. 따라서, 주요 분리 후 얻어진 각 수용상에 있는 페놀케톤 3종의 질량백분율을 고려할 때, TOPO에 의한 반응추출과 핵산에 의한 물리추출을 포함하는 분별화 공정이 최적으로 보였다.

4. 결 론

페놀케톤 3종에 대한 반응추출 실험을 통하여 조사된 4개의 염기성추출제 중 TOPO가 ASO의 선택적 분리에 가장 적합함을 알 수 있었다.

페놀케톤 3종에 대한 비극성 용매인 hexane에 의한 물리추출과 비극성 흡착제인 XAD-16에 의한 흡착을 통하여 HAP와 AVO를 분리할 수 있었으며, 또한, AVO, ASO, HAP 순서로 비극성도가 낮아짐을 알 수 있었다.

5단계 분별화 공정을 통하여 각 페놀케톤의 순도를 약 70% 이상

까지 높일 수 있었으며, 분별화 공정의 단계4와 5로서 각각 hexane에 의한 추출과 NaOH 수용액에 의한 역추출이 최적임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2020년도 군산대학교 연구교수경비의 지원에 의하여 연구되었음. 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A2C1011556).

References

- Sousa, L. C. S., Chundawat, S. P. S., Balan V. and Dale, B. E., "Cradle-to-grave Assessment of Existing Lignocellulose Pre-treatment Technologies," *Current Opinion in Biotechnology*, **20**, 339-347(2009).
- Lee, S. C. and Kim, E. H., "Affinity Characteristics of Neutral and Anion Exchange Polymer Resin Adsorbents for Main Components in a Simulated Biomass Hydrolysate," *J. Ind. Eng. Chem.*, **91**, 223-230(2020).
- Mota, I. F., Pinto, P. R., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., "Purification of Syringaldehyde and Vanillin from An Oxidized Industrial Kraft Liquor by Chromatographic Processes," *Sep. Purif. Technol.*, **234**, 116083(2020).
- Li, Y., Qi, B., Luo, J., Khan, R. and Wan, Y., "Separation and Concentration of Hydroxycinnamic Acids in Alkaline Hydrolysate from Rice Straw by Nanofiltration," *Sep. Purif. Technol.*, **149**, 315(2015).
- Domingos, J. M. B., Teixeira, A. R. S., Dupoirson, S., Allaisa, F. and Lameloise, M., "Simultaneous Recovery of Ferulic Acid and Sugars from Wheat Bran Enzymatic Hydrolysate by Diananofiltration," *Sep. Purif. Technol.*, **242**, 116755(2020).
- Lee, S. C. and Park, S., "Removal of Furan and Phenolic Compounds from Simulated Biomass Hydrolysates by Batch Adsorption and Continuous Fixed-bed Column Adsorption Methods," *Bioresource Technol.*, **216**, 661-668(2016).
- Lee, S. C., "Removal and Recovery of Acetic Acid and Two Furans During Sugar Purification of Simulated Phenols-free Bio-

- mass Hydrolysates," *Bioresource Technol.*, **245**, 116-122(2017).
8. Lee, S. C., "Separation of Acetic Acid from Simulated Biomass Hydrolysates Containing Furans by Emulsion Liquid Membranes with An Organophosphorous Extractant," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(5), 693-462(2018).
 9. Gomes, E. D. and Rodrigues, A. E., "Fractionation of Acids, Ketones and Aldehydes from Alkaline Lignin Oxidation Solution with SP700 Resin," *Sep. Purif. Technol.*, **198**, 256-264(2018).
 10. Maman, O., Marseille, F., Guillet, B., Disnar, J. and Morin, P., "Separation of Phenolic Aldehydes, Ketones and Acids from Lignin Degradation by Capillary Zone Electrophoresis," *J. Chromatography A*, **755**, 89-97(1996).
 11. Al-Mudhaf, H. F., Hegazi, M. F. and Abu-Shadi, A. I., "Partition Data of Acetic Acid Between Aqueous NaCl Solutions and Trioctylphosphine Oxide in Cyclohexane Diluent," *Sep. Purif. Technol.*, **27**, 41-50(2002).
 12. Lee, S. C., "Application of Emulsion Liquid Membrane to Removal of Fermentation Inhibitors from Simulated Hemicellulosic Hydrolysates," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(4), 457-462(2015).

Authors

Sang Cheol Lee: Professor, Depart of Chemical Engineering, Kunsan National University, Chonbuk 54150, Korea; lee40f@kunsan.ac.kr