

## 콜로이드 액상 에이프런 컬럼을 이용한 숙신산의 반응 추출

김봉석, 홍연기\*, 홍원희  
 한국과학기술원 생명화학공학과  
 \*LG 씨엔에스 컨설팅 부문

## Reactive Extraction of Succinic Acid in a CLA Column

Bong Seock Kim, Yeon Ki Hong\*, Won Hi Hong  
 Department of Chemical & Biomolecular Engineering  
 Korea Advanced Institute of Science and Technology  
 \*Consulting SSU  
 LG CNS Co., Ltd.

## 서론

숙신산은 최근에 들어 생분해성 고분자의 원료물질로 주목 받고 있는 카르복실산 중의 하나이다. 숙신산은 주로 화학적 합성법과 발효에 의해 생산된다. 발효조에는 여러 불순물이 많이 포함되어 있기 때문에 화학적 합성법과 경쟁이 되려면 효과적이고 경제적인 분리 방법이 필요하다. [1]

카르복실산의 분리 방법 중 하나인 반응추출은 아민계 추출제의 가역반응을 이용하며 일반적인 물리 추출에 비해 높은 추출 효율을 가진다고 보고되어 왔다. 아민계 추출제는 다른 추출제에 비해 상대적으로 경제적이며 역추출 및 추출제 회수가 용이한 것으로 알려져 있다.[2]

콜로이드 액상 에이프런(Colloidal Liquid Aphrons, CLAs)은 Fig. 1에서처럼 계면활성제 수용액에 의한 비누막으로 둘러싸인 미세한 크기의 작은 방울로, 내부에는 지용성 계면활성제를 포함한 유기용매로 이루어져 있다[3]. CLAs는 일반적인 거품과는 달리 안정화된 비누막을 가진 구조이기 때문에 서로 합체 되지 않고 매우 안정하다. CLAs는 수 마이크로미터에서 수십 마이크로미터의 크기를 가지기 때문에 물질전달 면적이 크며 따라서 빠른 시간 내에 높은 추출율을 가진다[4].

CLAs는 Sebba (1987)에 의해 처음으로 선분산 용매 추출로의 사용이 제기 되었다[3]. 지금까지 CLAs는 유기염료 항생제 등의 선분산 용매 추출과 관련되어 연구되어 왔다[4-7]. 최근 발효에 의해 생산되는 젖산, 숙신산 등의 유기산 분리공정에 반응 추출에 기초한 CLAs를 사용한 선분산 용매 추출이 연구되고 있다[7-9]. CLAs를 추출에 이용할 경우 혼합을 위한 추가적인 교반이나 상 분리 공정이 필요 없으므로 기존의 교반-고정형 추출에 비해 에너지가 적게 요구된다는 장점이 있다[6]. 또한 추출 용매를 CLAs 형태로 사용할 경우 미생물에 대한 독성이 상당히 감소된다고 보고되었다[7].

선분산 용매 추출의 연속 조업 공정에서 고려해야 할 인자들은 CLAs의 유속, 컬럼의 높이, 아민의 농도 등이다. 특히 반응 추출은 아민과 카르복실산의 반응을 수반하기 때문에

아민의 농도가 중요한 인자라고 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 아민의 농도가 CLA 컬럼을 이용한 연속 조업 공정에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 실험

### (1) 시약

Sigma사의 숙신산 결정(99%)을 실제 숙신산 발효에서 생산되는 발효액의 농도를 고려하여 50 g/L로 희석하여 사용하였다.

추출제로는 ACROS사와 Sigma사의 트리옥틸아민(trioctylamine, TOA)을 사용하였으며 희석제로는 Sigma사의 1-옥탄올을 사용하였다. 지용성 계면활성제로는 Aldrich사의 Tergitol 15-S-3이 사용되었으며 수용성 계면활성제로는 Aldrich사의 sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS)가 사용되었다.

### (2) 실험 방법

가. 콜로이드 액상 에이프런 제조

4 g/L SDBS 수용액을 거품이 형성되게 교반하면서, 0.1 %(v/v) tergitol 15-S-3이 혼합된 TOA/1-옥탄올(1-octanol)을 크림상이 나타날 때까지 첨가해 준다. CLAs를 특성을 나타내기 위해 첨가된 유기상과 수용상의 부피비를 phase volume ratio(PVR)로 나타낸다.

$$PVR = \frac{(Dispersed\ solvent\ phase\ volume)}{(Continuous\ phase\ volume)} \quad (1)$$

본 연구에서 PVR은 5로 유지되었다.

나. 콜로이드 액상 에이프런 컬럼을 이용한 연속 공정 실험

연속 조업 공정에 사용된 장치는 Fig. 2와 같다. Counter-current가 되도록 숙신산이 포함된 수용액과 CLAs를 흘려준다. 수용액의 높이는 50cm로 일정하게 유지하였다. 컬럼을 통과하여 탑의 바닥쪽으로 나오는 수용액을 채취한다. 수용액 내부에 CLAs가 어느 정도 포함되었기 때문에 완전한 상 분리를 위해 원심분리기에서 4000rpm으로 15분간 상분리를 실시하였다. 숙신산의 농도는 이온교환컬럼 (Supercogel C-610H, 300 mm × 7.8 mm, SUPELCO, USA)이 장착된 HPLC를 사용하여 측정하였다.

## 결과 및 토론

연속상에서 숙신산의 unsteady-state에서의 물질수지식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[10]

$$V_C \frac{dC}{dt} = K_L a V (C^* - C) \quad (2)$$

여기서  $V_C$ 는 연속상의 부피이며  $V$ 는 컬럼의 부피이다.

컬럼의 부피  $V$ 는 연속상의 부피  $V_C$ 로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V = (1 + \phi) V_C \quad (3)$$

여기서  $\phi$ 는 공극률로 0.0016이다.

Eq. (2)를 초기 시간  $t_0$ 와 초기 숙신산 농도  $C_0$ 으로 적분하면 다음과 같다.

화학공학의 이론과 응용 제8권 제2호 2002년

$$\ln\left(\frac{C^* - C}{C^* - C_0}\right) = -(K_L a \frac{V}{V_C})(t - t_0) \quad (4)$$

Fig. 3는 Eq. (4)에 의해 각각 0.25, 0.50, 0.75 mol/kg TOA/1-octanol을 사용하여 만든 CLA를 이용하여 CLA 컬럼 조업을 했을 시, unsteady-state 부분을 나타낸 것이다. CLA와 숙신산 수용액의 유속은 모두 0.31566 ml/sec이다.

물질전달계수는 Fig. 3와 Eq. (4)에 의해 다음과 같이 계산되어질 수 있다.

$$K_L a = \frac{V}{V_C}(\text{slope}) \quad (5)$$

Table 1은 Eq. (5)에 의해 계산되어진  $K_L a$  값을 나타낸 것이다.

CLA의 입자 크기에 영향을 주는 인자들로는 CLA의 제조 방법, 수용성 계면활성제의 농도, 지용성 계면활성제의 농도 등이 있다. 이 중 가장 큰 영향을 주는 인자는 수용성 계면활성제의 농도이다.[10] 따라서 본 실험에서  $a$ 값이 같다고 할 때, 아민의 농도 변화에 의한 물질전달계수는 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 반응추출에서 숙신산과 TOA의 반응이 빨리 일어나기 때문에 아민을 포함한 CLA를 이용한 숙신산의 선분산용매추출에서의 율속단계는 CLA 표면의 계면활성제 층에서의 숙신산의 확산이다.

Fig. 4는 0.25, 0.50, 0.75 mol/kg TOA/1-octanol CLA를 사용하여 CLA 컬럼 조업을 했을 때, steady-state에서 컬럼의 바닥부분에서 나오는 수용액에서 숙신산의 농도이다. 40~60% 정도의 숙신산이 회수됨을 알 수 있다.

CLA를 이용한 선분산용매추출은 일반 교반/고정형 추출공정에 비해 추가적인 교반이나 상분리 없이도 높은 숙신산 회수율을 보임을 알 수 있었다. CLA를 사용할 경우 추출용매의 미생물에 대한 독성감소[7]와 중성 pH에서의 일반 반응추출보다 높은 추출율[9]을 감안할 때, 선분산용매추출을 발효액에 적용하면 교반/고정형 추출공정에 비해 더 우수한 성능을 가질 수 있으리라 사료된다.

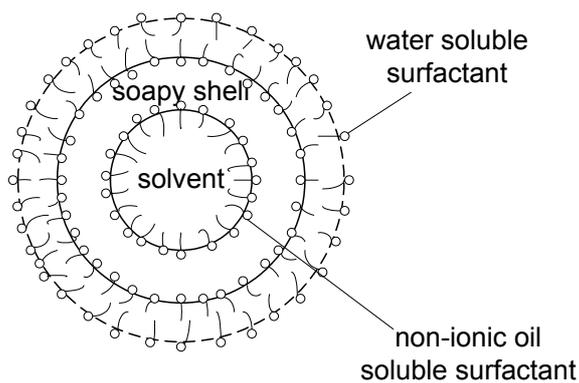
## 감사

본 연구는 초정밀생물분리기술연구센터(BSEP)의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. Zeikus, J.G., Jain, M.K. and Elankovan P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **51**, 545(1999).
2. Hong, Y.K. and Hong, W.H. *Biopro. Eng.* **22**, 477(2000).
3. Sebba, F.: "Foams and Biliquid Foams-Aphrons.", John Wiley and Sons Inc., New York(1987).
4. Lye, G. J. and Stuckey, D. C.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, 339(2000).
5. Lye, G. J., Pavlou, O. P., Rosjidi, M. and Stuckey, D. C.: *Biotechnol. Bioeng.*, **51**, 69(1996).
6. Lee, D. W., Hong, W. H. and Hwang, K. Y.: *Sep. Sci. Technol.*, **35**, 1951(2000).

7. Hong, Y. K., Lee, D. W., Lee, P. C., Hong, W. H. and Chang, H. N.: *Biotechnol. Lett.*, **23**, 983(2001).
8. Hong, Y. K., Hong, W. H. and Han, D. H.: *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **6**, 386(2001).
9. Kim, B. S., Hong, Y. K. and Hong, W. H.: *Kor. J Chem. Eng.*, **19**, 669(2002)
10. Srivastava, P., Hahr, O., Buchholz, R. and Worden, R. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **70**, 525(2000)



**Colloidal Liquid Aphron**

Fig. 1. Schematic diagram of CLA

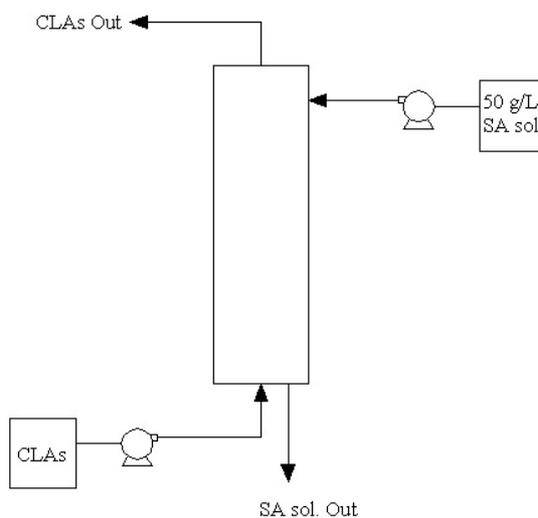


Fig. 2. Schematic diagram of a CLA column

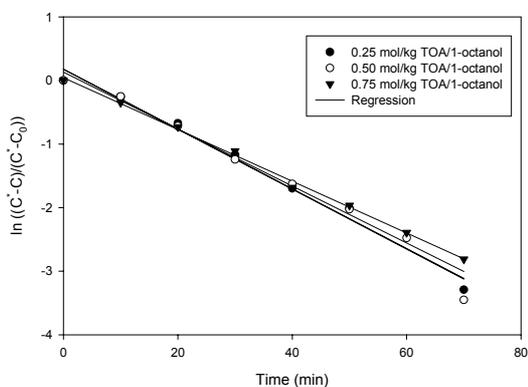


Fig. 3. Unsteady-state data of CLA column operation using 0.25, 0.50 and 0.75 mol/kg TOA/1-octanol.

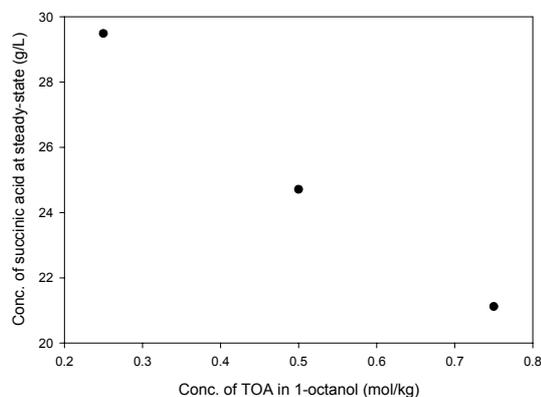


Fig. 4. Concentration of succinic acid at steady-state. (pH of succinic acid solution : 2.07)

Table 1. values of  $K_{La}$  in a CLA column.

	Conc. of TOA in 1-octanol		
	0.25	0.50	0.75
$K_{La}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.04693	0.04708	0.04065