

## 유기산 연속추출 공정개발 및 최적화

김려화, 이중헌\*  
조선대학교 화학공학과  
(leejh@chosun.ac.kr\*)

### Development and Optimization of Continuous Organic Acid Extraction System

**Li Hua Jin, Jung Heon Lee\***  
Department of Chemical Engineering, Chosun University  
(leejh@chosun.ac.kr\*)

#### Introduction

본 연구에서는 유기산 회수공정의 하나인 반응 추출을 이용한 연속유기산 분리공정을 개발하였다. 본 연구에서는 비교적 고가인 반응 추출제를 반복하여 연속적으로 사용하는 방법을 개발함으로써 경제적인 추출공정의 개발이 가능하였으며 이를 이용한 유기산의 연속 추출공정개발의 최적화에 응용하였다. 기 개발된 반응추출제로는 TOA(Trioctylamine)과 유기용매(Chloroform, Hexane)를 1:2:2의 체적비로 혼합하여 사용하였으며 chloroform 및 n-hexane을 증류함으로써 반응성을 감소시켜 역추출이 가능하도록 하여 연속공정을 완성하였다[1-3]. 본 연구에서 개발된 시스템을 이용한 유기산 추출은 전체 공정의 유량에 따라 변하는 것을 측정할 수 있었다. 유량을 변화 시켜 이를 모델링 함으로써 운전조건의 최적화가 필요하였으며, 이를 통하여 유기산의 추출효율 및 생산량의 향상이 가능하였다[4-7].

#### Material and Methods

이 공정은 TOA가 유기산과 반응하여 수용액 중의 유기산을 유기상으로 추출해 내는 성질과 추출된 유기산은 증류수를 만나면 다시 증류수에 의하여 역 추출되는 성질을 이용하였다. 본 실험에서는 TOA(Tri-n-octylamine), Hexane, Chloroform을 추출제로 사용하였고 유기산으로는 Lactic acid(10g/L)를 사용하였으며 Phenolphthalein solution을 지시약으로 사용하고 0.1N NaOH용액으로 적정하였다. 연속공정의 반응도는 아래 Fig. 1과 같다.

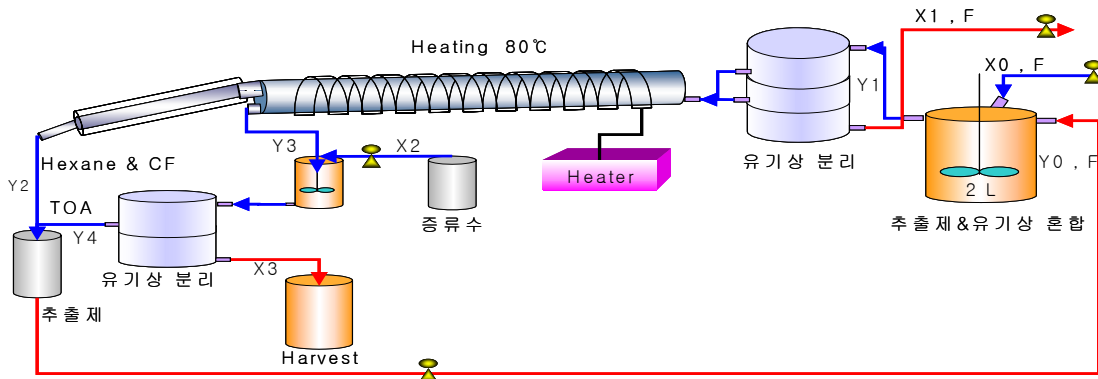


Fig.1 equipment of continues organic acid extraction system

반응 모델링은 mathcad program을 사용하여 simulation 하였다. 이 공정에서 이루어지는 추출반응에 따라 물질수지 식을 세웠으며 추출과 역 추출에 관하여 반응평형에 관한 물질수지 식은 아래와 같다. 첫 번째 추출 반응기에서의 유기산과 추출제의 반응추출에 관한 물질수지 식은 식 (1,2)와 같다.

$$V_1 \frac{dx_1}{dt} = x_0 F - x_1 F - K_L a (x_1^* - y_1) \tag{1}$$

$$V_1 \frac{dy_1}{dt} = y_0 F - y_1 F + K_L a (x_1^* - y_1) \tag{2}$$

여기서  $V_1$ 은 추출반응이 진행되는 반응기 부피이고  $K_L$ 은 평형상수,  $a$ 는 면적.  $x_0$ 는 유기산의 초기농도,  $y_0$ 는 역추출을 거친 후의 추출제에서의 남아있는 유기산의 농도이다. 문헌에 의하면  $K_L$ 은 Batch 상태에서 물질수지식을 세워서 실험수치로 계산이 가능하다. 그 식을 표시하면 아래와 같다.

$$V_{aq} \frac{dC_{org}}{dt} = K_L A_c (C_{org}^* - C_{org}) \tag{3}$$

$$K_L = \frac{V_{aq}}{A_c t} \int_0^{C_{org}} \frac{dC_{org}}{(C_{org}^* - C_{org})} \tag{4}$$

(3)식과 (4)식을 통하면  $K_L$ 을 계산할 수있다.

또 여기서  $x_1^*$ 은 아래 식과 같다.

$$x_1^* = k_1 x_1 \tag{5}$$

이 공정에서 유기상 분리, 증류 등을 모두 이상적으로 분리 되었다고 가정하고 두 번째 역추출 반응기에서의 물질수지 식을 세운다. 두 번째 반응기- 유기산을 추출한 후의 추출제와 증류수 사이의 물질수지 식은 식(6,7)과 같다.

$$V_2 \frac{dx_2}{dt} = x_2 \frac{l_1}{l_1 + l_2 + l_3} F - x_3 \frac{l_1}{l_1 + l_2 + l_3} F + K_L' a (y_3^* - x_2) \tag{6}$$

$$V_2 \frac{dy_4}{dt} = y_3 \frac{l_1}{l_1 + l_2 + l_3} F - y_4 \frac{l_1}{l_1 + l_2 + l_3} F - K_L' a (y_3^* - x_2) \tag{7}$$

여기서  $x_2$ 는 증류수이므로 유기산의 농도가 0이다. 즉  $x_2=0$  이다.  
 위의 식들을 이용하여 컴퓨터로 simulation하여 최적 F를 구해 낸다.

**Results and Discussion**

유기산 연속 추출실험에서 추출제 TOA는 그 반응성을 제거하면 재사용이 가능하다. 때문에 추출과정을 거친 후 증류하여 Hexane과 Chloroform을 제거하고 같은 비례의 증류수와 섞으면 TOA에 추출되었던 유기산은 다시 증류수에 역 추출된다. 이런 과정을 연속공정으로 실험한 결과 우리는 반응이 몇 시간 연속적으로 진행되었지만 추출효율은 처음에 약간 감소하다가 일정하게 유지되는 현상을 볼 수 있었다. 실험에서 추출효율이 떨어지는 원인은 유기산을 추출 후 유기상과 수용액 층 분리가 완전히 되지 않으면 추출효율이 떨어지고 증류과정에서 유기용매들이 몽땅 증류되지 않아도 추출효율의 감소하게 된다(Fig.2). 그러나 처음 cycle에서 이러한 추출효율이 감소하나 process가 안정화 되면 추출효율은 일정하게 유지된다. 초기 추출효율은 80%에 달하였으나 안정화 된 후 60%에 도달 하는 추출효율을 보였다.

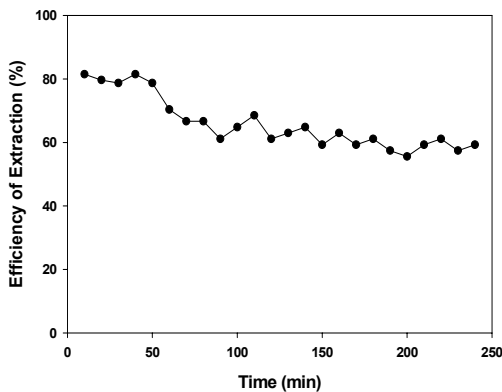


Fig. 2 Experimental Data

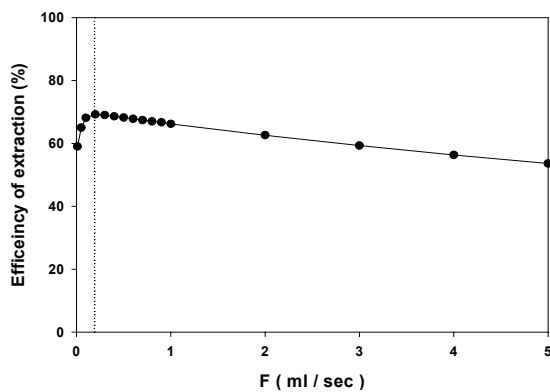


Fig. 3 Simulation

유기산 추출공정 실험에서는 pump를 사용하여 전 공정의 흐름 속도를 조절할 수 있다. 추출에 적합한 최적흐름속도를 구하기 위해 위의 모델링 식에 근거하여 mathcad를 이용하여 공정 simulation을 하여 Fig. 3의 결과를 얻을 수 있었다. 본 공정의 경우 최적흐름 속도는 F=0.2ml/sec로 나타났으며 이 때 추출효율이 최대값인 69%에 도달하였다. Simulation을 진행할 때 초기 값은 실험에서 얻은 수치들로 잡았었다.

### **Conclusion**

유기산 연속 추출을 small size의 공정으로 돌려본 결과 실험 초기에는 추출제의 소모에 의해 추출효율이 하강하는 현상이 나타났으니 실험이 일정하게 안정화 되면 추출효율도 안정화 되고 더 떨어지지 않았으며 60%에 거의 도달 하였다.

실험과정에 Pump 가 공정의 흐름 속도를 조정하고 있음을 알게 되었으며 공정의 유체 흐름 속도가 추출효율에 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 하여 전체 공정을 수학적으로 모델링하여 simulation을 진행한 결과 F=0.2ml/sec 일 때 69%의 추출효율을 보였으며 최적 흐름속도로 결정되었다.

### **References**

- [1] Rajaram A. Pai, Michael F. Doherty and Michael F. Malone, Design of Reactive extraction systems for Bioproduct Recovery, *AIChE Journal*, **48**, Issue 3, 514-526, March 2002.
- [2] Jong-Il Choi, Won-Hi Hong, Purification of Lactic acid by Esterification reaction, Department of Chemical Engineering, KAST.
- [3] 김대식, 최철호, 이의상, 전분당 부산물로부터 유기산 생산 및 농축에 관한 연구: II. 유기산의 대량생산을 위한 연속발효 및 액-액 추출, 한국생물공학회지, 추계학술 발표대회 및 Bio venture, 2000.
- [4] Ruey-Shin Juang and Ren-Hour Huang, Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant. *The chemical Engineering journal*, **65**, 47-53, 1997.
- [5] Kailas L. Wasewar, A. Bert M. Heesink, Geert F. Versteeg and Vishwas G. Pangarkar, Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics, *Journal of Biotechnology*, **97**, 59-68, 2002.
- [6] Yeon Ki Hong, Won Hi Hong, and Tae Hee Hong, Separation characteristics of Lactic Acid by using Mixed Tertlary Amine Extractants, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **14**, No 5, 566-571, 1999.
- [7] Dong hoon Han and Won Hi Hong, Separation of Lactic Acid Using Reactive Extraction, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**, No. 1, 1995.