

지방족 아민 추출제에 의한 초산의 추출

이 한 섭

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 8월 4일 접수, 1993년 10월 29일 채택)

Extraction of Acetic Acid by Aliphatic Amine Extractants

Han-Seob Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea
(Received August 4, 1993, Accepted October 29, 1993)

요 약 : 초산의 반응추출에 미치는 영향을 규명하기 위하여 추출제로 2급과 3급 아민 및 용매화 추출제, 용매로 n-butylacetate, modifier로 4-nonylphenol, TBP 및 isodecanol을 이용하였다. 그외에 수용액상의 pH와 온도의 영향을 연구하였다. 실험결과 초산의 추출에서 3급 아민인 tri-n-octyl과 tri-n-decylamine의 50% 혼합 추출제인 MODA가 추출도 및 선택도에서 가장 좋았다. Modifier로서는 4-nonylphenol이 우수하였다. 이외에도 수용액의 pH와 추출계의 온도가 낮을수록 추출도가 높았다.

Abstract: To elucidate the effect on the reactive extraction of acetic acid, various carriers and modifiers were investigated. Carriers used were secondary and tertiary amines, and solvation extractant. Diluent was n-butylacetate. Modifiers were 4-nonylphenol, TBP(Tri-n-butyl phosphate) and isodecanol. Besides, the effect of temperature and pH in aqueous phase were studied. The mixture of 50% tri-n-octyl/n-decylamine, tertiary amine, gave higher degree of extraction and selectivity than other extractants in the extraction of acetic acid. It was found that 4-nonylphenol as modifier fairly good. The degree of extraction was higher with decreasing the pH in aqueous phase and the temperature of extraction system.

1. 서 론

분자량이 큰 아민에 의한 금속이온이나 무기산의 추출에 관한 연구는 오래 전부터 행해져 왔고 현재도 핵연료의 화학처리나 화학공정에 있어서 무기산의 추출 등에 널리 응용되어 왔다[1]. 그러나 유기산의 추출 특히 초산의 추출에 대한 연구는 거의 없었다. 초산의 추출에 대한 연구는 순수한 용매에 의한 물리추출로서 폐수로부터 용매로 ethylacetate, amylacetate 및 MBK 등이 사용되었으나 추출도가 낮기 때문에 추출도가 큰 추출제의 선택이 요구되었다[2]. 일반적

으로 초산의 추출시 분배계수를 높이기 위하여 이온 회합형 추출제인 탄소사슬수가 긴 2급 또는 3급 아민의 지방족 아민 추출제, oxime류(LIX 계통) 및 chelate형 추출제의 복합체 추출제를 이용한, 물리추출에 비하여 여러 장점을 가진 반응추출이 발전되어 왔다[3, 4].

초산의 반응추출에 관한 연구로서는 Ricker 등[5]이 TOPO(Tri-octyl phosphine oxide), 1급, 2급 및 3급 아민을 추출제로 이용하여 추출제의 종류, 농도의 영향 및 추출제와 용매의 비율 등이 추출효과에 미치는 영향을 비교하였고, King 등[6]은 Alamine

336과 TOPO를 이용하여 여러 용매에서의 용매에 대한 영향을 연구하였다. Siebenhofer와 Marr[7]는 추출제로 TIOA(Tri-isooctylamine)를 modifier로 isodecanol을 사용하여 modifier의 영향을 연구하였다. Wojtech와 Mayer[2]는 추출제로 3급 아민인 MODA(Hostarex A327)와 용매화 추출제인 TOPO를 이용하여 초산의 추출평형에 미치는 용매의 영향을 보고하였다. Kuo와 Gregor[8]는 초산-TOPO-decalin계에서 solvent membrane을 이용하여 초산을 추출하였다. Sakai 등[9]은 2급 아민인 Amberlite LA-2를 이용하여 용매와 온도가 초산의 추출평형에 미치는 영향을 연구하였다.

본 연구에서는 추출제로 2급 아민인 DITDA(di-isotridecylamine), 3급 아민인 MODA(tri-n-octyl/n-decylamine의 50% 혼합물) 및 MOHPO(phosphine oxide 혼합물, Cyanex 923)을 용매로 n-butylacetate를 사용하여 추출제가 추출도에 미치는 영향과 modifier로 TBP, isodecanol 및 4-nonylphenol을 사용하여 modifier의 영향을 조사하였다. 그 외에 pH와 온도 변화에 따른 반응추출 평형에 미치는 영향도 규명하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 유기산으로 초산(Riedel-de Häen Co., 99.8%), 유산(Aldrich Co., 90%) 및 구연산(Riedel-de Häen Co., 99.8%)을 사용하였고, 추출제로는 이온회합체인 아민류로 DITDA(di-isotridecylamine, Hoe F2562, Hoechst Co.), MODA(tri-n-octyl/n-decylamine의 50% 혼합물, Hostarex A327, Hoechst Co.) 및 용매화 추출제로 MOHPO(tri-n-octyl/tri-n-hexylphosphine oxide의 혼합물, Cyanex 923, Cyanamid Co.)를 사용하였다. 용매는 n-butylacetate(Merck AG)를 modifier로는 물에 대한 용해도가 낮고 중성으로 확실한 극성결합을 나타내는 TBP(Hoechst Co.), isodecanol(Riedel-de Häen) 및 4-nonylphenol(Fluka AG)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

추출도 및 추출평형을 구하기 위하여 실험은 분액 깔때기를 Labshaker에 부착시켜 0.1M 초산수용액 20ml를 0~100wt% 추출제를 포함한 같은 부피의

유기용매상에 20분간 접촉시킨 다음 수액상만 분리하여 초산의 농도는 HPLC를 이용하여 측정하였다. 수용액상의 pH는 NaOH를 가하여 pH 2~5로 변화시켜 조절하였고, 온도 변화에 따른 유기산의 추출도는 분액깔때기를 2중으로 된 water jacket을 만들어 항온조와 연결시켜 20~80°C로 조절하였다. 본 실험에서 유기용매는 구연산의 추출에서 MIBK와 거의 비슷한 추출도를 나타내었고 가격이 저렴한 n-butylacetate만을 사용하였다[10].

초산은 해리상수 $pK_1=4.76$ 인 약산으로 초산이온은 수용액상에 존재하며 해리되지 않은 초산만이 유기상의 추출제와 반응하여 유기상으로 이동한다.

추출도(E)는 초산의 전체농도에 대한 유기상에서의 초산의 농도비로 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$E = \frac{C_{HAC, o}}{C_{HAC, aq} + C_{HAC, o} + C_{Ac^- , aq}} \cdot 100 \quad (1)$$

여기서 하첨자 o와 aq는 각각 유기상과 수용액상을 나타내고 $C_{HAC, aq}$ 와 $C_{HAC, o}$ 각각 수용액상과 유기상에서의 초산의 농도이며 $C_{Ac^- , aq}$ 는 수용액상에서 해리된 초산의 농도이다. 초산과 지방족 아민 추출제의 반응추출은 산과 염기의 중화반응으로 매우 빠르고 추출속도는 확산과정이 율속단계로 작용한다. 이때 평형상수 Ke 는 다음과 같이 나타낼 수 있고 반응추출의 model과 평형상수는 전보[11]와 같다.

$$Ke = \frac{C_{AHAC, o}}{C_A, o + C_H^+ , aq + C_{Ac^- , aq}} \quad (2)$$

여기서 C_A 와 C_{AHAC} 는 각각 아민과 아민-초산의 복합체의 농도이고 C_H^+ 는 수소이온의 농도이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 추출제의 영향

Fig. 1은 용매로 n-butylacetate를 사용하여 2급 아민 DITDA 및 3급 아민 MODA의 농도를 5~50wt%까지 변화시켜 초산의 추출도를 비교한 것이다. 실험결과 초산의 추출에는 3급 아민 MODA가 2급 아민 DITDA보다 추출효과가 높았다. 추출제의 농도가 추출평형에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추출제 MODA의 농도를 10~100wt%로 변화시켜 수용액상과 유기상에서의 농도는 초기 초산의 농도에서 수용액상의 농도를 뺀 농도가 유기상에서의 초산

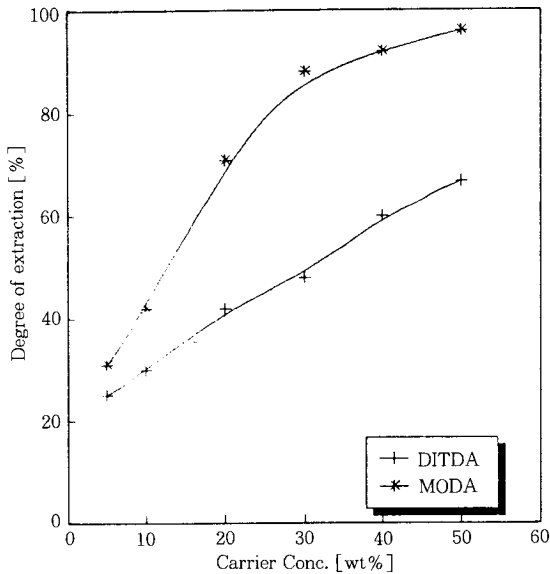


Fig. 1. Degree of extraction of acetic acid with carrier concentrations at 20°C.

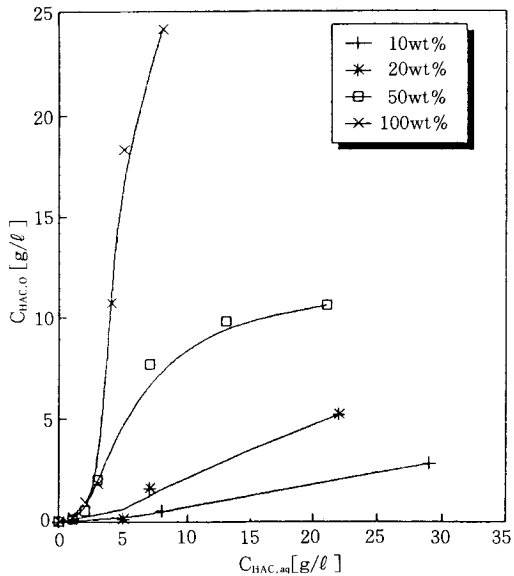


Fig. 2. Distribution curve of acetic acid by MODA with various carrier concentrations at 20°C.

농도이므로 수용액상에 대한 유기상의 농도를 Fig. 2에 나타내었다. 추출제의 농도가 증가할수록 유기상으로 많이 분배되어 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 아민의 농도가 커

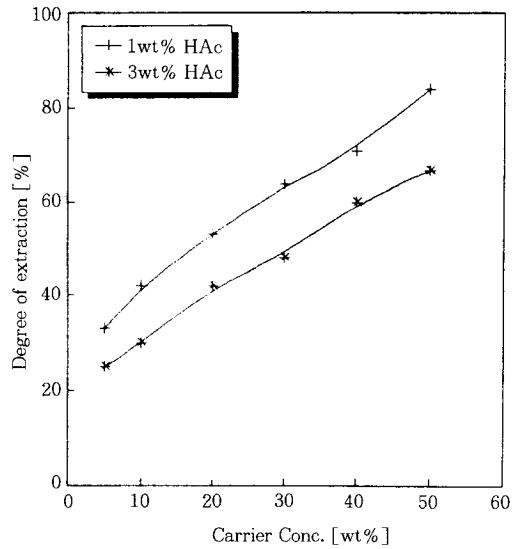


Fig. 3. Degree of extraction of acetic acid by MODA with various initial concentrations at 20°C.

질수록 초산과 반응하여 복합체의 농도가 증가하므로 추출도도 증가한다. 이 경향은 MODA를 이용하여 초산의 추출평형을 연구한 Wojtech과 Mayer[2]의 경향과 일치하였다. Fig. 3은 초산의 초기농도의 변화에 따른 추출도를 나타낸 것으로 추출제의 농도가 커질수록 초산의 초기농도가 작을수록 추출도가 커졌다.

3.2. Modifier의 영향

유기산-아민 추출제의 회합체는 유기상과 수용액상의 계면에서 제3의 유기상을 형성하는데 이 제3상이 생기는 것을 방지할 위하여 물에 대하여 용해도가 낮고 중성으로 확실한 극성 결합을 나타내는 modifier로 탄소사슬이 긴 지방족 알코올인 isodecanol과 alkylphosphate인 TBP 및 탄소사슬이 긴 산-유기 결합체인 4-nonylphenol을 사용하였다.

Modifier가 추출도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추출제로 MODA를, 용매로 n-butylacetate를 사용하여 modifier와 추출제의 농도비($C_{mod}/C_{carrier}$)를 0.25~2.5까지 변화시켰을 때의 추출도를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 초산의 추출에서 modifier로 4-nonylphenol이 TBP나 isodecanol보다 높은 추출도를 나타내었다. 또 modifier의 농도가 증가할수록 추출도도 증가하였다. 즉, modifier 농도의 증가에 따라 초

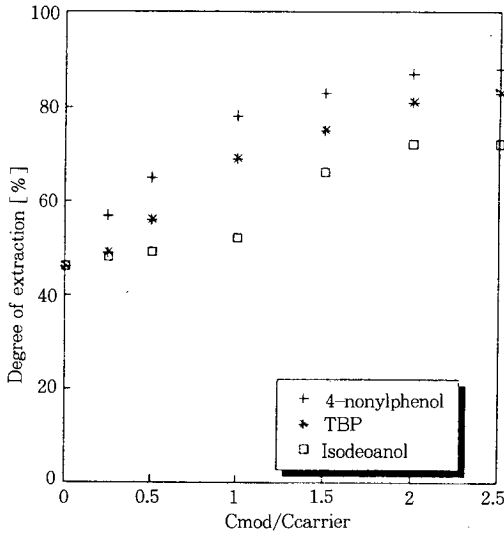


Fig. 4. Effect of modifier on degree of extraction of 0.1M acetic acid at 20°C.

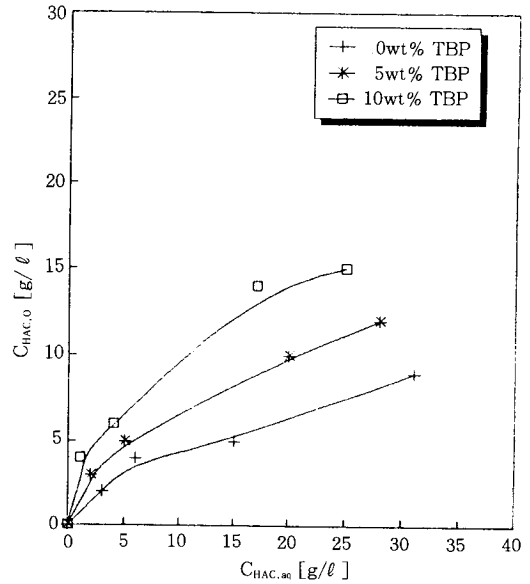


Fig. 6. Distribution curve of acetic acid in MODA-TBP system 20°C.

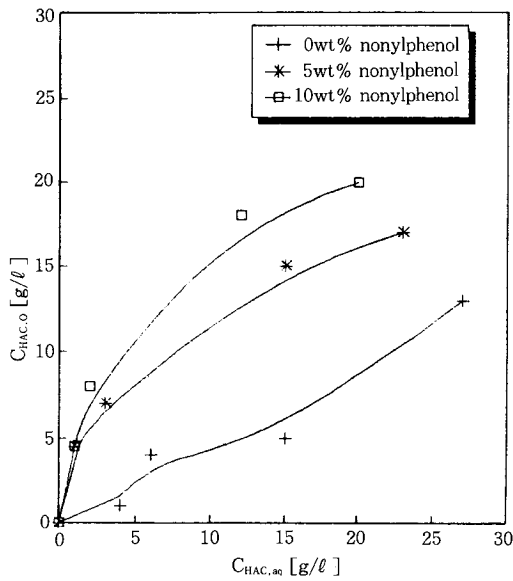


Fig. 5. Distribution curve of acetic acid in MODA-4-nonylphenol system at 20°C.

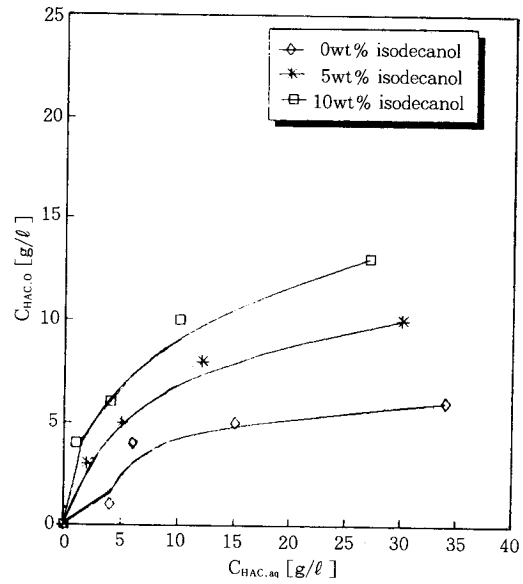


Fig. 7. Distribution curve of acetic acid in MODA-isodecanol system 20°C.

기에는 추출도가 급격히 증가하였으나 농도비가 2 이상의 경우에는 추출도가 큰 영향을 받지 않았다. 4-nonylphenol의 경우 농도비가 2에서 초산의 추출도는 modifier를 사용하지 않은 경우와 비교해서 약 100% 증가하였다.

Fig. 5~7은 추출제 MODA를 n-butylacetate에 녹여 농도를 10wt%로 고정시키고 modifier의 농도를 0, 5 및 10wt%로 변화시켰을 때의 수용액상과 유기

상에서의 평형농도를 나타낸 것이다. modifier를 사용하지 않은 경우와 비교시 2배 정도 유기상으로 이동하였다. Fig. 5의 4-nonylphenol을 modifier로 사용한 경우 수용액상에서 초산의 평형농도가 0~5g/l의 저농도 범위에서는 modifier를 사용하지 않은 경우와 비교해서 유기상으로 이동량이 급격히 증가하였다. 이것은 Fig. 4의 농도비가 0~1인 경우 급격한 4-nonylphenol의 증가 곡선과 일치하였다. Modifier로 4-nonylphenol을 사용한 경우 TBP와 isodecanol과 비교하여 유기상에서 5~7g/l 정도 더 추출되었음을 알 수 있다. 이 경향은 초산-MODA-n-pentanol계에서 4-nonylphenol을 modifier로 사용한 Wojtech과 Mayer의 결과[2]와 일치하였다.

3.3. pH의 영향

Fig. 8은 추출제로 DITDA 및 MODA를 사용한 경우 초기 pH값이 추출도에 미치는 영향을 나타내었다. 수용액상의 pH는 NaOH를 사용하여 원하는 값으로 조절하였고, 추출 후 수용액상의 pH를 측정하여 나타내었다. 실험결과는 pH가 증가할수록 초산의 추출도는 감소하였으며, 특히 MODA의 경우는 pH 3 이상에서 pH가 추출도에 미치는 영향이 큰 것을 할 수 있으며, 그 이유는 pH가 낮을수록 염기성인 아민과 쉽게 반응하기 때문이다.

pH와 산의 해리상수 pK_s 관계와 $C_{Ac^-} = C_{HAc}$, aq

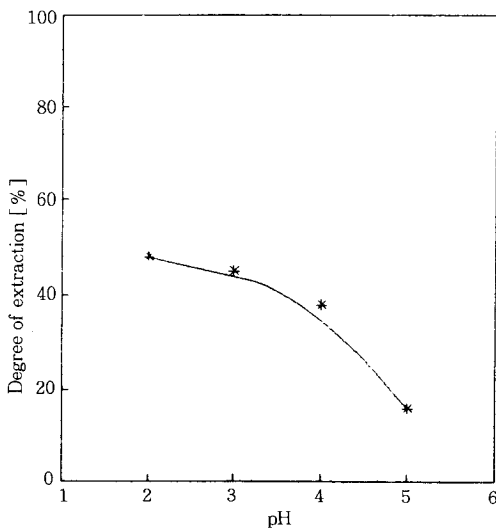


Fig. 8. Dependence of pH on degree of extraction by MODA in n-butylacetate at 20°C.

$10^{(pH-pK_s)}$ [11, 식 (12)] 및 Nernst의 분배계수 K 를 이용하면 식 (1)은 다음과 같이 된다.

$$E = \frac{100}{1 + \frac{10^{(pH-pK_s)}}{K}} \quad (3)$$

즉, 식 (3)에서 pH가 증가할수록 추출도는 감소한다.

3.4. 온도의 영향

반응온도가 추출도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 온도를 20~80°C 범위에서 추출제로 2급 아민인 DITDA 및 3급 아민인 MODA를 용매로 n-butylacetate에 희석시켜 나타낸 것이 Fig. 9이다. 반응온도가 높아질수록 초산의 추출도는 감소하였고 3급 아민인 MODA를 추출제로 사용한 경우 반응온도에 대한 추출도의 영향은 더욱 컸다.

추출도에 미치는 온도의 영향은 Tamada와 King [12]에 의하면 유기상에서 복합체 형성 반응추출시 주어진 온도범위에서 엔탈피 ΔH 와 엔트로피 ΔS 가 일정하다면 평형상수 K_e 는 다음과 같다.

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

온도가 증가하면 평형상수(K_e)는 감소하므로 추출도(E)가 감소하는 것을 알 수 있었다.

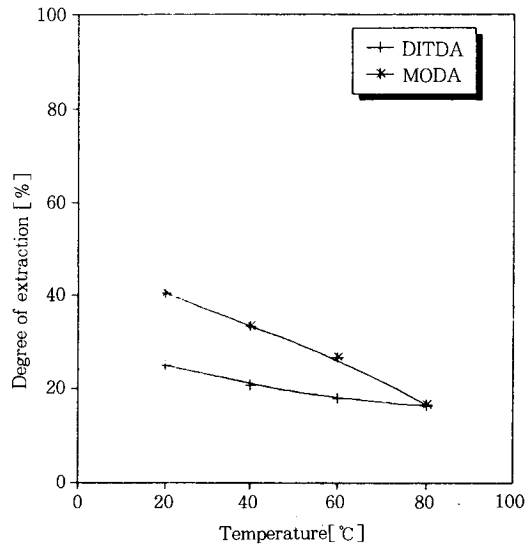


Fig. 9. Effect of temperature on degree of extraction with 0.1M acetic acid.

3. 5. 초산-구연산-유산 혼합수용액에서 초산의 추출

Fig. 10는 초산-구연산, 초산-유산 및 초산-구연산-유산 혼합수용액에서 추출제로 10wt% 2급 아민 DITDA, 3급 아민 혼합물 MODA 및 용매화 추출제 MOHPO를, 용매로 n-butylacetate를 이용하여 초기 수용액에 따른 초산의 추출도를 나타낸 것이다. 실험결과 초산-유산 혼합수용액인 경우 추출제로 DITDA의 추출도가 40.5%로 가장 높았고, 초산-유산-구연산 혼합 유기산 중 3급 아민인 MODA의 사용시 초산의 선택적 추출이 제일 좋았다. 이것은 Fig. 1의 같은 조건에서 초산 단독 수용액에서의 추출도 42%보다는 약간 낮은 값을 나타내지만 유산이나 구연산의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. MOHPO의 경우 추출도가 낮았고, 구연산의 추출시 가장 좋은 추출제인[10] 2급 아민 DITDA는 초산-유산 혼합수용액에서 추출도는 높았으나 기타 혼합수용액에서 추출도가 낮았고 선택성도 떨어졌다.

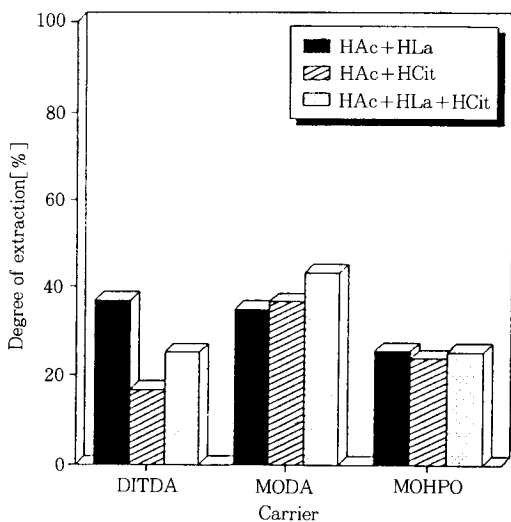


Fig. 10. Degree of extraction of acetic acid in mixed solution by various carriers 20°C.

4. 결 론

초산-유산-구연산계에서 초산의 반응추출에 미치는 여러 영향을 규명하기 위하여 추출제, modifier, pH 및 온도 등을 변화시켜 조사한 결과 본 실험범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초산의 추출에서 반응 추출제로 3급 아민 MODA가 2급 아민 DITDA와 용매화 추출제 MOHPO에 비하여 높은 추출도 및 선택도를 나타내었다.

2. Modifier는 4-nonylphenol이 TBP나 isodecanol보다 우수하였고 추출제와 modifier의 농도비가 2 이내에서는 농도가 커질수록 추출도가 증가하였고 4-nonylphenol의 경우 최고 100%까지 증가시켰다.

3. 반응계의 온도와 수용액의 pH가 낮을수록 추출도는 증가하였고 MODA-초산계의 경우 pH 3 이하에서 추출하는 것이 좋았다.

감 사

본 연구 수행을 위하여 지원하여 주신 독일 Hannover 대학 technical chemistry 연구소의 Karl Schügler 교수님과 독일 Hoechst사에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. G. Joe, C. M. Ritcey, and A. W. Ashbrook, *J. Metals*, **18**, 8(1966).
2. B. Wojtech and M. Mayer, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 134(1985).
3. C. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, "Solvent extraction, Principles and applications to process metallurgy," Part 1, Elsevier, Amsterdam(1984).
4. A. S. Kertes and C. J. King, *Biotech. Bioeng.*, **28**, 269(1986).
5. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *J. Separ. Proc. Technol.*, **1**, 23(1980).
6. C. J. King, N. L. Ricker, and J. N. Michaels, *J. Separ. Proc. Technol.*, **1**, 36(1979).
7. M. Siebenhofer and R. Marr, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 558(1985).
8. Y. Kuo and H. P. Gregor, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 421(1983).
9. W. Sakai, F. Nakashio, T. Tsuneyuki, and K. Inoue, *Kagaku Kogaku*, **33**, 1221(1969).
10. H. S. Lee, Dissertation, Hannover University (1991).
11. H. S. Lee and A. S. Kang, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, (in presentation).
12. J. A. Tamada and C. J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1333(1990).