

아민 추출제에 의한 유기산의 반응추출 (I) (유기산의 반응추출시 추출도에 미치는 추출제 및 용매의 영향에 관한 연구)

류운형* · 이한섭** · 유철휘 · 김용렬 · 강안수

*신호그룹 연구소, **용인대학교 환경보건학과, 명지대학교 화학공학과
(1995년 11월 7일 접수, 1996년 1월 16일 채택)

Reactive Extraction of Organic Acid with Amine Extractant, I. (A Study on the Effects of Extractant and Solvent on the Degree of Extraction in Reactive Extraction of Organic Acid)

Oon-Hyung Ryu*, Han-Seob Lee**, Chul-Hwi Yoo, Yong-Yeul Kim, An-Soo Kang

*Shinho Group R & D Center, Osan, 447-160, Korea

**Dept. of Environment & Health, Yongin Univ., Yongin 449-714, Korea

Dept. of Chem. Eng., Myung-Ji Univ., Yongin 449-728, Korea

(Received November 7, 1995, Accepted January 16, 1996)

요 약 : 평형 추출장치를 사용하여 유기산의 물리추출과 반응추출에서 추출도에 미치는 추출제의 종류와 농도, 용매의 영향을 조사하였다. 사용된 유기산은 아크릴산 과 메타크릴산이었고, 추출제로는 n-octylamine(OA)과 di-n-octylamine(DOA), tri-n-octylamine(TOA) 및 tri-octylmethyl ammonium chloride(TOMAC; Aliquat 336)을 사용하였다. 실험결과 반응추출에서 추출도는 물리추출의 경우보다 2~9배 정도 증가 되었으며, 유기산의 추출도에 미치는 추출제의 영향은 OA, TOMAC, DOA 및 TOA의 순서로 추출도가 증가하였으며, 또한 추출제의 농도가 증가할수록 추출도가 증가하였다. 용매의 영향은 종래의 용매의 유전상수보다는 용해도인자에 의한 용매선택 방법이 신뢰성이 있었고, 용질과 용매의 용해도인자의 차이가 작을수록 추출도가 증가하여 케로진, 크실렌, 클로로포름, MIBK 및 n-BAc의 순서로 좋아졌다.

Abstract: In physical and reactive extraction system using equilibrium extraction equipment, the effects of extractants, concentration of extractant, and solvent on the degree of extraction were investigated. The organic acids used were acrylic acid and metacrylic acid. Extractants were n-octylamine(OA), di-n-octylamine(DOA), tri-n-octylamine(TOA) and tri-octylmethyl ammonium chloride(TOMAC; Aliquat 336). We found that the degree of extraction for reactive extraction was 2~9 times than that for physical extraction and that effect of extractants on the degree of extraction of organic acid was the order of OA<TOMAC<DOA<TOA. And the degree of extraction was increased with increasing the concentration of extractants. In solvent effect, solubility parameter was more effective than dielectric constant of solvent, and the degree of extraction increased as the difference of solubility parameter of solvent and solute decreased, therefore the order was kerosine < xylene < chloroform < MIBK < n-BAc.

1. 서 론

반응추출(reactive extraction)은 추출제(extractant)를 유기용매에 용해하여 수용액상의 용질을 계면에서 반응시켜 분리하는 화학 공정으로 물리 추출에 비하여 추출속도가 매우 크기 때문에 이미 습식야금술이나 하수처리의 정화공정 및 핵연료의 화학 처리공정 등 여러 용도로 사용되고 있는 특수한 액-액 추출공정이다[1]. 유기산의 반응추출에서 염기성 추출제를 이용하는 경우 추출제로 액체 이온교환제인 아민(amine)을 이용하여 분배 계수를 높일 수 있다. 그러나 수용액상에 공존하는 여러 성분중 필요한 성분만 선택적 추출(selective extraction)하기 위하여는 추출제의 선택 이외에도 용매와 modifier의 선택이 중요하다.

추출에서 용매는 목적성분(용질)과 추출제 간에 화학반응을 원활하게 하기 위해서 사용하는 용매로서, 생성물(복합체)의 용해도가 적어, 반응이 진행되면서 생성물이 반응계 밖으로 제거되는 효과때문에 반응을 촉진시킨다. 이 때문에 반응추출에서 용매의 선택은 매우 중요하다고 할 수 있다. 최적 공정설계를 하기 위하여는 선택도(selectivity), 용량(capacity), 독성 및 용제의 회수 등과 같은 특성 및 유점, 비점, 증기압, 굴절율, 밀도, 전기전도도, 점도, 열용량, 증발잠열, 쌍극자 능률 및 유전상수 등 물리적 특성이 검토되어야 한다.

반응추출시 중요한 인자인 용매의 선택에 관한 연구는 Hampf[2]가 각종 물리 화학적 물성치에 대하여 총람하여, 추출에서 용매의 유전상수보다는 용해도인자(solubility parameter)가 중요하다고 보고하였고, Kiezyk과 Mackay[3]는 패수중 페놀의 추출 연구에서 26가지의 용매에 대하여 연구하였다.

용해도인자의 개념은 Hildebrand[4]에 의하여 처음 응집에너지의 개념을 이용하여 도입되었고, 용해도인자에 관한 총론은 Hoy[5]에 의하여 광범위하게 집대성되었고, Hansen[6]은 여러 가지 용매의 용해도인자에 대하여 보고하였다.

Tamada 등[7]은 여러 지방산을 Alamine 336을 이용하여 용매의 영향, 특히 점도와 추출제의 회석에 대하여 7가지의 용매를 사용하여 해석하였고, 용매에 의한 복합체의 용매화강도(solvation strength)에 대하여 보고하였다.

용해도인자를 도입하여 액-액추출에 이용한 연구

로는 Sierkierski[8]가 NaNO_3 -TBP-유기용매계에서 Eu와 Th를 지방족과 방향족 탄화수소, 할로젠 치환 용제, 에스테르 및 에테르 계통 등 13가지 용매를 사용하여 추출하였다. Kertes[9]는 비극성 친유성 용매 중에서 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 의 1급, 2급 및 3급 아민의 용해도인자를 열역학 일반식과 Flory-Huggins식을 이용하여 계산하였고, 용해도인자는 1급에서 3급아민의 순서로 작아진다고 보고하였다. Freiser[10]는 이온회합형추출제의 용해도인자를 여러 용매에서 측정하여 비교하였다.

Wingefors[11]는 용해도인자의 계산에서 decane 이외의 탄소고리수가 작은 용매에서는 Scatchard-Hildebrand(SH)식을, decane에서는 보정된 SH식을 이용하여 구할 수 있다고 보고하였다.

용해도인자를 구하는 방법은 용해도 측정법, 팽윤도측정법 및 화학구조(group contribution method)에서 추정하는 방법 등이 있다[12].

용해도측정법은 용해도 즉, 활동도를 직접 측정하여 활동도계수에서 구하는 방법이고, 팽윤도측정법은 목적하는 물질을 약간 가교결합시켜 여러 용매에 대한 최대팽윤도를 측정하여 구하는 방법이다. 화학구조에서 추정하는 방법은 측정하려는 물질을 몇 개의 원자단으로 나누어 각각의 용해도 인자의 값을 합산하는 방법이다.

유기산의 추출에 관한 연구로는 住友(sumitomo) 화학[13]에서 메틸에틸케톤과 벤젠의 혼합 용매를 사용하여 수용액으로부터 용매추출에 의해 아크릴산 및 메타크릴산을 추출하였으며, Matsumura 등[14]은 증기상 촉매 산화에 의해 메타크릴산을 추출하는 방법을 발표하였으며, Daicel 화학공업사[15]는 유기용매와 추출제로서 3급 아민을 이용하여 혼합 수용액으로부터 아크릴산을 추출하였다.

본 연구에서는 아크릴산[16]과 메타크릴산[17]의 반응추출에서 가장 적합한 추출제 및 용매를 선택하기 위하여 추출제로는 n-octylamine(OA)과 di-n-octylamine(DOA), tri-n-octylamine(TOA) 및 tri-octylmethyl ammoniumchloride(TO-MAC; Aliquat 336)을, 용매로는 용해도인자와 유전상수(dielectric constant)가 각기 다른 n-butylacetate(n-BAC), methyl-iso-butyl-ketone(MIBK), 클로로포름, 케로진 및 크실렌을 사용하여 추출제 및 용매의 용해도인자가 추출도에 미치는 영향을 밝히고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 물리적 추출 및 반응추출

물리추출은 순수한 용매만을 사용한 추출로서 종래에는 용매의 유전상수(크실렌 : 2.4, 케로진 : 2.1, 클로로포름 : 4, n-BAC : 5.1, MIBK : 13.11)만을 중요시하였으나 이외에도 각 산과 용매의 용해도인자 등 여러 특성과 밀접한 관계가 있다[2, 18, 19]. 물리추출에서 분배 계수, K는 유기상에서 유기산의 농도 ($C_{HA, org}$)와, 수용액상에서의 유기산의 농도 ($C_{HA, aq}$)와 이온상태로 해리된 유기산 이온의 농도 ($C_{A^- aq}$)의 합인 비로서 Nernst의 분배율에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{C_{HA, org}}{C_{HA, aq} + C_{A^- aq}} \quad (1)$$

일반적으로 반응추출은 유기 용매에 의한 순수한 물리 추출 이외에 화학반응의 수반에 의하여 추출도가 크게 향상된다.

유기산 HA를 지방족 아민 R을 추출제로 반응추출시 다음과 같은 반응이 계면에서 진행된다[19].



추출속도는 계면에서의 산-염기 중화 반응으로 반응속도가 매우 빠르기 때문에 계면에서의 물질전달 과정이 율속단계로 작용하며, 평형상수 K_c 는 아래와 같이 정의된다[20, 21].

$$K_c = \frac{C_{RHA, org}}{C_{R, org} \cdot C_{H^+ aq} \cdot C_{A^- aq}} \quad (3)$$

평형상태에서 유기산의 전체농도 C_{HA}^T 와 아민의 전체농도 C_R^T 는 다음과 같다.

$$C_{HA}^T = C_{HA, aq} + C_{HA, org} + C_{RHA, org} + C_{A^- aq} \quad (4)$$

$$C_R^T = C_{R, org} + C_{RHA, org} \quad (5)$$

유기상에서 해리되지 않은 유기산의 농도는 식(4)와 (5) 및 분배계수에 의하여 다음과 같이 된다.

$$C_{HA, org} = K \cdot C_{A^- aq} \cdot 10^{(pK_a - pH)} \quad (6)$$

그러므로 구하고자 하는 $C_{RHA, org}$ 와 $C_{R, org}$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{RHA, org} = C_{A^- aq} - (C_{A^- aq} + C_{HA, aq}) \cdot Z \quad (7)$$

$$C_{R, org} = C_R^T - C_{RHA, org} + (C_{A^- aq} + C_{HA, aq}) \cdot Z \quad (8)$$

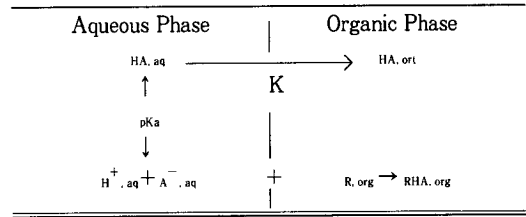


Fig. 1. Schematic model of extraction of organic acid by aliphatic amine.

$$\text{단, } Z = \left[1 + \frac{K}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \right]$$

식 (7), (8) 및 $C_{H^+} = 10^{-pH}$ 를 식(3)에 대입하면 평형상수 K_c 는 다음과 같다.

$$K_c = \frac{C_{HA}^T - (C_{A^- aq} + C_{HA, aq}) \cdot Z}{C_R^T - C_{HA}^T + (C_{A^- aq} + C_{HA, aq}) \cdot Z} \cdot \frac{1}{10^{-pH} \cdot C_{A^- aq}} \quad (9)$$

유기산과 아민의 전체농도, C_{HA}^T 와 C_R^T 는 각각 초기농도와 같고 수용액상의 미반응 유기산의 농도, $C_{HA, aq}$ 와 수소이온 농도는 측정할 수 있으므로 식(9)에 의하여 평형상수를 계산할 수 있다.

물리추출과 반응추출의 반응 모델은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 용해도인자

적절한 용매를 선택하기 위하여 경험적인 방법과 열역학적인 방법으로 대별할 수 있고, 경험적인 선택은 실제적 관찰과 많은 시스템의 평가가 필요하고, 열역학 평가는 상평형 관계에서 고려될 수 있다.

선택도와 용량 등을 고려할 때 이들 개념은 용매중 용질이 무한 희석시 선택계수 즉, 활동도계수를 예측할 수 있어야 한다. 추출에서 활동도계수는 용매의 유전상수, 유기개념도 및 용매화인자 등에 의하여 용매를 나타낼 수 있지만 유전상수는 용매중의 분자사이의 미시적 상호작용을 이해하는 데 불충분하기 때문에 최근에 특히 12~15년 전부터 미국, 캐나다 및 유럽에서 용해도인자가 널리 이용되고 있다[22, 23, 24]. 용해도인자(δ)는Hildebrand[4, 22, 25]에 의하여 처음 제안된 것으로 내부응집에너지밀도(cohesive energy density, CED)로 용질의 용해 정도를 나타내고 있다. 즉, 용해도인자는 용매 분자 사이에 용질 분

자가 침입하여 적당한 크기의 공동(cavity)을 만드는 데 필요한 에너지의 척도로서 용매 분자간의 상호작용이 클수록 용해도인자도 크게 된다. 용매중 용질이 용해하는 과정은 Gibbs의 혼합자유에너지, ΔG_m 로 설명될 수 있다.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (10)$$

Hildebrand와 Scott 그리고 Scatchard[4]는 다음 관계를 제안하였다.

$$\Delta H_m = V \left(\left(\frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (11)$$

응집에너지밀도(CED)는 단위 부피당 증발에너지 ΔE_i^V 에 해당하므로 용해도 인자(δ)는 $(CED)^{1/2}$ 로 정의되고, 분자사이의 attractive strength를 나타낸다.

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i^V}{V_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_i^V - RT}{V_i} \right)^{1/2} \quad (12)$$

식(11)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{\Delta H_m}{V} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (13)$$

일반적으로 $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 항이 적을수록 ΔH_m 이 작아지기 때문에 잘 혼합된다고 할 수 있다. 용질의 용해도인자가 용매의 용해도인자와 거의 같을 경우 용해열은 작게 되고 용질은 잘 용해된다[22, 24].

한편 극성계에서 용해도인자를 세분화하여, 분산인자(dispersion parameter, δ_D), 수소교결합인자(hydrogenbond parameter, δ_H) 및 극성인자(polar parameter, δ_P)로 구분하여 설명한 용해도인자가 가장 많이 이용되고 있다[2, 18, 19].

Prausnitz[26]와 Hoy[5]는 총괄용해도인자(overall solubility parameter, δ_0)를 아래와 같이 3 인자로 정의하였다.

$$\delta_0^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2 \quad (14)$$

위 식에서 각각의 용매와 용질의 총괄 및 각 성분의 용해도인자 차가 작을수록 유기상에 분배 계수가 커지기 때문에[18, 23, 24] 추출도는 증가하며, 주어진 계에서 우수한 용매를 선택하기 위하여 용질(추출 성분)에 대한 용매와 수용액상의 분배 계수의 비율인 선택도(selectivity)를 고려하여야 하며 이 때 성분A의 분배 계수(K_A)는 용질(A)을 포함한 수용액상과

유기상 사이의 분배 계수의 비율이 된다.

Hildebrand와 Scott의 정규 용액 이론에 Flory-Huggins의 부피에 대한 인자를 고려하면 유기상과 수용액상에서 용질의 활동도 계수(α)를 다음과 같이 나타낼 수 있다[4,19].

$$\ln \alpha_{A,org} = \ln X_{A,org} + V_A \phi_{org}^2 (\delta_A - \delta_{org})^2 / RT \quad (15)$$

$$\ln \alpha_{A,aq} = \ln X_{A,aq} + V_A \phi_{aq}^2 (\delta_A - \delta_{aq})^2 / RT \quad (16)$$

두 상간에 평형이 성립된다면 두 상에서 활동도는 같다.

$$\alpha_{A,org} = \alpha_{A,aq} \quad (17)$$

그리고 ϕ_{org}^2 와 ϕ_{aq}^2 는 거의 1에 가깝기 때문에, 물리추출에서 분배계수는 다음과 같다[19, 27].

$$\ln K_A = \ln \left(\frac{X_{A,org}}{X_{A,aq}} \right) = \frac{V_A}{RT} [(\delta_{aq} - \delta_A)^2 - (\delta_{org} - \delta_A)^2] \quad (18)$$

반응추출에서 복합체(complex)의 분배계수는 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다[8].

$$\ln K_{comp} = \frac{V_{comp}}{RT} [(\delta_{aq} - \delta_{comp})^2 - (\delta_{org} - \delta_{comp})^2] \quad (19)$$

식(18)과 (19)에서 알 수 있는 바와 같이 용질(또는 복합체)과 유기용제 사이의 용해도인자 차이는 가능하면 작아야 하고 수용액과 용질(또는 복합체) 사이의 용해도인자의 차이가 상대적으로 클수록 분배계수가 커지는 것을 알 수 있다.

3. 실험 재료 및 방법

유기산으로는 아크릴산 및 메타크릴산을, 용매로는 유전 상수와 용해도인자를 고려하여 n-butylacetate (n-BAC), 클로로포름, 크실렌, 케로진 및 MIBK를 1급시약으로 사용하였고, 추출제로 n-octylamine (OA), di-n-octylamine(DOA)과 tri-n-octylamine (TOA)은 Junsei Co. 제 1급시약을 tri-octylmethyl ammonium chloride(TOMAC; Aliquat 336)은 Aldrich Co. 제(75%) 시약을 사용하였다.

실험에 사용된 물은 불순물 및 pH가 실험변수에 영향을 미치지 않도록 일반 증류기로 만들어진 증류수를 초순수여과장치(Millipore Co., Mili-Q, pore size : 0.2 μ m)로 여과하여 사용하였다.

유기산 수용액 제조에 사용한 포화수용액은 용매가 수용액상으로 용출되는 것을 방지하기 위하여 증류수에 용매 미량을 넣어 2시간 이상 교반하여 수용액을 용매로 포화시켜 사용하였다.

물리추출 실험은 0.1M 유기산 수용액 20ml에 같은 부피의 용매를 비이커에 넣은 후 완전히 추출평형에 도달할 수 있도록 충분히 2시간 정도 일정한 교반속도로 접촉시켰다. 교반후 분액깔대기를 사용하여 양쪽 상이 완전 분리되면 수용액상을 취하여 일정한 비율로 희석한 다음 UV(Kontron Co., Uvikon-820)로 유기산의 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 유기산의 농도를 구하였다.

또한, 추출도에 미치는 유기산 농도의 영향을 규명하기 위하여 0.05~0.3M 유기산 수용액 20ml에 용매로 n-BAc를 넣은 후 위와 같은 방법으로 하였다.

반응추출은 0.1M 유기산 수용액 30ml에 반응추출제가 10wt%로 녹아 있는 유기 용매 30ml를 비이커에 넣은 후 2시간 동안 교반하여 접촉시켰다. 추출후 유기산의 분리 및 농도의 측정은 물리추출과 같은 방법으로 하였다. 그리고 반응추출제의 함량과 유기산의 농도가 추출도에 미치는 영향을 규명하기 위해 유기산 0.1M수용액에 용매로 n-BAc를 사용하여 반응추출제의 농도를 각각 5~100wt%로 변화시켜 실험을 하였고, 유기산 농도를 0.05M로 고정하고 위와 같은 방법으로 접촉시켰다. 추출장치의 온도는 항온조와 연결된 water jacket을 부착하여 20℃로 일정하게 유지하였으며, 온도변화에 따른 추출도에 미치는 영향은 본 연구에서는 고려하지 않았다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 추출제 종류의 영향

Fig. 2는 추출제의 종류에 따른 아크릴산과 메타크릴산의 추출도를 비교한 것이다. 이 때 수용액상에서 유기산의 초기농도를 0.1M로, 용매는 n-BAc를 사용하였고, 추출제로는 일반적으로 탄소사슬수가 8인 1급아민인 n-octylamine(OA), 2급아민인 di-n-octylamine(DOA), 3급아민인 tri-n-octylamine(TOA) 및 4급 암모늄염인 Aliquat 336(TOMAC)을 농도 10wt%로 고정하여 추출도를 비교하였다.

실험결과 추출제가 각 산의 추출도에 미치는 영향은 OA, TOMAC, DOA 및 TOA의 순서로 증가하였는데, 이 결과는 추출제로 1급아민을 이용한 경우에

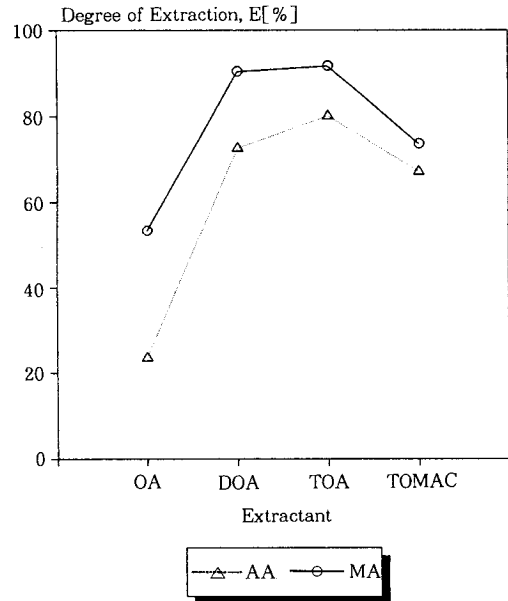


Fig. 2. Variations of degree of extraction of various organic acids with n-butylacetate (concentration of extractant=10wt%).

는 물에 대한 용해도가 크기 때문에 추출도가 낮다고 보고된 Ricker 등[1, 28]의 결과와 일치하였으며, 2급 아민인 DOA를 이용한 경우 유기산의 추출도는 높았으나 유기상에 제3상인 에멀존을 형성하여 추출 평형후의 상 분리에 많은 시간이 소요되었으며, 4급 암모늄염인 Aliquat 336의 경우는 2급 및 3급아민의 추출도에 비하여 낮았으며, 3급아민인 TOA를 이용한 경우 본 실험에 이용한 추출제 중 추출도가 가장 좋았다. 그러나 메타크릴산의 경우 DOA와 TOA에 의한 추출도의 차이는 거의 없었다. 추출도에 미치는 추출제와 유기산의 영향을 비교할 때 유기산 보다는 추출제의 영향이 더 컸으나, 각 유기산의 복합체 형성능에 따라 달라지는 것을 알 수 있었다.

4.2. 추출제 농도의 영향

추출제의 농도가 유기산의 추출도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수용액상의 유기산의 농도를 0.1M로 하고 n-BAc를 용매로 사용하여 2급 아민인 DOA와 3급 아민인 TOA의 농도를 5~100wt%로 변화시켜 아크릴산 및 메타크릴산의 추출도를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 아

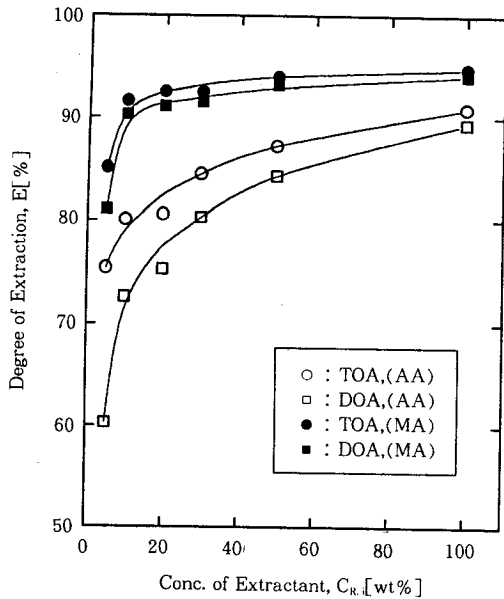


Fig. 3. Effects of extractant concentrations on degree of extraction of acrylic acid and methacrylic acid with n-butylacetate.

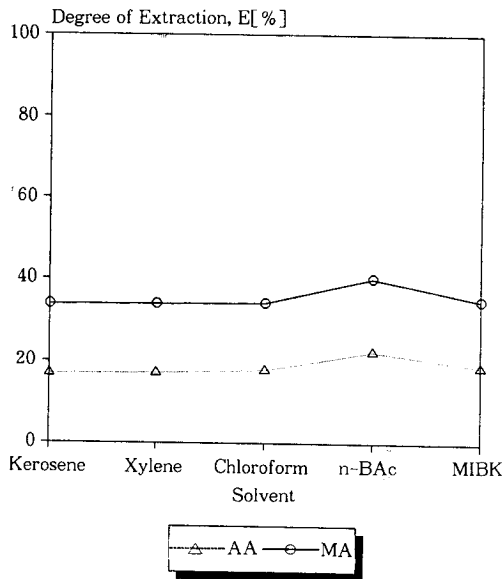


Fig. 4. Variations of organic acids with various solvents in physical extraction.

크릴산 및 메타크릴산 모두가 추출제의 농도가 증가할수록 추출도가 증가하였고, Fig. 2에서 나타난 바

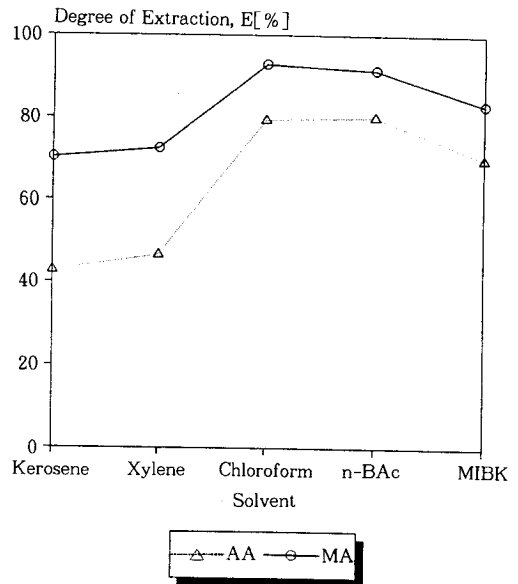


Fig. 5. Variations of degree of extraction of organic acids with various solvents in reactive extraction.

와 같이 TOA의 추출도가 DOA의 추출도보다 높았다. 또한, 메타크릴산에 대한 추출제의 농도 증가에 대한 추출도의 증가는 같은 조건에서의 아크릴산에 대한 결과보다 좋은 결과를 보였다.

4. 3. 용매와 용해도인자의 영향

용매가 추출도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 추출제로는 3급아민인 TOA 농도를 10wt%로 고정하고 20℃에서 유전상수(ϵ)와 용해도인자(δ)가 각각 다른 케로진($\epsilon=2.1, \delta=15.96$), 크실렌($\epsilon=2.4, \delta=17.84$), 클로로포름($\epsilon=4.8, \delta=17.59$), MIBK($\epsilon=13.1, \delta=17.7$) 및 n-BAc($\epsilon=5.1, \delta=17.78$) 등을 사용하여 용매에 따른 아크릴산 및 메타크릴산의 물리추출과 반응추출시 추출도를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 아크릴산 및 메타크릴산의 추출도는 유전상수가 클수록 증가하였으나 예외적으로 클로로포름을 사용한 물리추출의 경우 낮은 추출도를 나타내는 반면, 반응추출의 경우에는 추출도가 상당히 높아졌다. 이 것은 유기산-추출제-용매 사이의 반응추출시에는 용매화강도(solvation strength) 등 복잡한 작용기구 때문이다. 즉, 유전상수에 의존한다

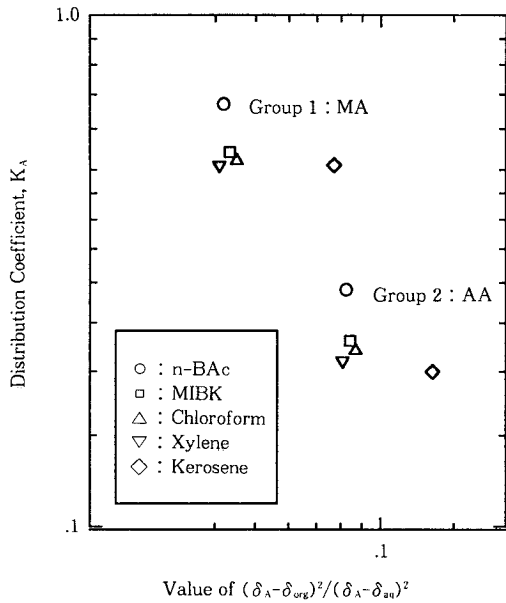


Fig. 6. Relations between distribution coefficient, K_A and solubility parameters.

는 Tamada 등[7]의 결과와 일치하지 않았으나 용해도인자 이론과 일치하였고, 유기산의 분배계수를 측정하여 chloroform < cyclohexanone < 2-ethylhexyl alcohol < isopropyl ether의 순서로 용매의 능력이 좋아진다고 보고한 Kojima[27]의 결과와 동일하였다. 유기용매의 유전상수와 극성 용해도인자는 식(20)의 관계에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 비례하나 쌍극자능률과 굴절률 등 여러 인자가 작용하여 일치하지는 않는다.

$$\delta_p^2 = \frac{12108}{V^2} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (20)$$

비교적 유전상수가 낮은 케로진과 크실렌의 추출도가 좋지 않았고, 케로진의 경우 유기용매상에 에멀존의 형성이 관찰되었는데 이것은 케로진에 더 이상 이온회합체가 용해되지 않기 때문이다. 용매가 n-BAc인 경우 추출도는 다른 용매에 비하여 상당히 높았으나 케로진이나 크실렌에 비하여 물이 4배정도 공추출(co-extraction)되기 때문에[21] 평형에 도달한 후 상 분리에 많은 시간이 소요되었다. 그러나 MIBK의 경우 유전상수가 매우 높은 것에 비교한다면 추출도는 낮은 편이었다. 즉, 추출도는 MIBK를

제외하면 유전상수와 대체로 일치하였으나 이온쌍의 안정도, 용매화강도 및 유기상에 에멀존 형성 등 여러 인자의 영향을 받기 때문에 일치하지 않는 경우도 관찰되었다. 이것은 유전상수와 용해도인자의 관계 [12]를 밝힌 Hansen[6]등의 관계식(20)에서 확인할 수 있었다.

유기상과 수용액상에서 용해도인자 차의 제곱과 각 유기산의 분배계수의 관계를 Hampe[2]의 결과에 따라서 나타낸 것이 Fig. 6이다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 물리추출의 경우에 아크릴산 및 메타크릴산의 분배계수 값은 n-BAc, MIBK, 클로로포름, 크실렌 및 케로진의 순서로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 이론 2.2절 식(18)에서 언급한 바와 같이 일반적으로 용질과 용매의 용해도인자의 차이, $(\delta_{org} - \delta_A)^2$ 가 작을수록 즉, 수용액상에서 용질과 물의 용해도인자의 차이, $(\delta_{aq} - \delta_A)^2$ 가 클수록 유기상에 대한 분배계수가 커지기 때문에 추출도가 증가한다. 용해도인자에 의한 식(18)의 추출조작에의 완전한 적용은 총괄용해도인자만으로는 어렵고, Crowley[29]와 같이 2차원 solubility map 즉, 극성용해도인자와 수소교결합 인자를 따로 고려하거나 용해도인자, 수소교결합 인자 및 쌍극자능률의 3차원 인자를 적용하여야 한다[29, 30]. 용매의 용해도인자 값은 Lo 등[19], Hampe[2], 용제핸드북[18, 19, 24] 및 폴리머핸드북[12] 등의 문헌에서, 유기산의 용해도인자는 Lo 등[19, 24]의 문헌에 의하여 그대로 인용하거나 직접 계산하여 구하였는데, 이 때 직접 계산한 용해도인자 값은 클로로포름의 경우 Sierkierski[8]의 측정값과, n-BAc의 경우 Lambourne[23]의 연구결과와 거의 일치하였다. Fig. 4와 Fig 5의 결과와 Fig. 6의 용해도인자의 영향을 비교할 때 용매의 용해도인자와 분배계수가 일치하는 것을 알 수 있었다.

4. 4. 혼합수용액에서의 선택추출

Fig. 7은 각각 0.1M 아크릴산-메타크릴산 혼합수용액에서 추출제로 10 wt% TOA, 용매로 n-BAc를 사용하여 각 산의 추출도를 비교한 것이다. 실험결과 아크릴산-메타크릴산 혼합수용액인 경우 메타크릴산의 추출도가 아크릴산보다 약간 높았다. 이것은 Fig. 2의 같은 조건에서 메타크릴산의 단일 수용액의 추출도 보다는 약간의 낮은 값을 나타내는데 아크릴산 이동에 의하여 메타크릴산의 추출도가 낮아지는

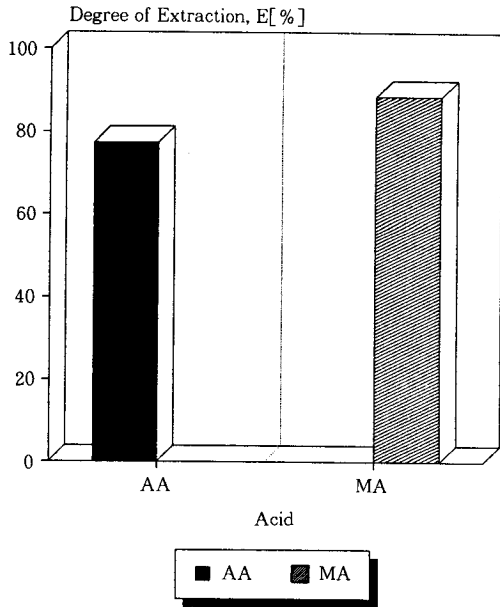


Fig. 7. Comparison of degree of extraction between acrylic acid and methacrylic acid in mixed solution with tri-n-octylamine in n-butylacetate.

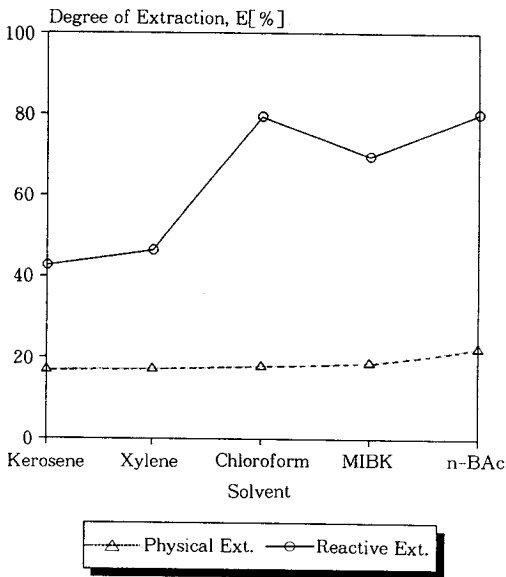


Fig. 8. Comparison of degree of extraction between physical and reactive extractions of acrylic acid.

것으로 생각되었다.

Table 1. Equilibrium Constants of Organic Acids with Extractants in n-BAc

Organic Acids	K	Extractants	K_c
0.1M Acrylic Acid	0.29	10wt% OA	1.163×10^5
	"	DOA	2.496×10^5
	"	TOA	1.645×10^6
0.1M Methacrylic Acid	0.67	10wt% OA	6.759×10^5
	"	DOA	1.451×10^6
	"	TOA	2.489×10^6

Table 2. Equilibrium Constants of Organic Acids in Various Solvents

Organic Acids	K	Extractants	Solvents	K_c
0.1M Acrylic Acid	0.20	10wt% TOA	Kerosene	1.645×10^6
	0.21		Xylene	1.645×10^6
	0.22		Chloroform	7.984×10^5
	0.29		n-BAc	1.645×10^6
	0.23		MIBK	1.917×10^6
0.1M Methacrylic Acid	0.51	10wt% TOA	Kerosene	2.489×10^6
	0.52		Xylene	2.489×10^6
	0.52		Chloroform	1.208×10^6
	0.67		n-BAc	2.489×10^6
	0.54		MIBK	2.902×10^6

4. 5. 물리추출과 반응추출의 비교 및 평형상수

Fig. 8은 Fig. 4와 Fig. 5에서 직접 물리추출과 반응추출을 비교하기 위하여 아크릴산의 결과만을 나타내었다. 이때 아크릴산 초기농도 0.1M, 반응온도 20°C, 추출제 10wt% TOA 및 용매 n-BAc를 사용하였다. 반응추출의 경우 물리추출보다 추출도가 상당히 증가함을 알 수 있었다. 즉, 아크릴산의 반응추출시 물리추출에 비하여 용매에 따라서 2~9배 정도 추출도가 증가하였다. 이것은 이론식(19)에서 알 수 있는 바와 같이 복합체의 용해도인자가 증가하여 수용액상에서 용해도인자의 차이는 유기상에 비하여 더욱 작아져서 복합체의 분배계수가 커지기 때문이다[8].

Table 1 과 2는 아크릴산과 메타크릴산의 추출시 각각 추출제의 종류, 용매 및 농도에 따른 평형상수 (K_c)의 값과 분배계수(K)를 나타낸 것으로 추출제는 TOA의 경우 제일 좋았고, 이때 평형상수의 계산은 식(9)에서 수용액상의 미반응 유기산의 농도와 수소이온 농도를 대입하여 구하였다. 평형상수는 추출제의 종류에 따라 즉, 알킬기의 수가 증가할수록 커져서 3급아민 TOA의 경우 가장 높았다. 용매의 영향은 추출도와는 달리 일정한 경향은 없었으나

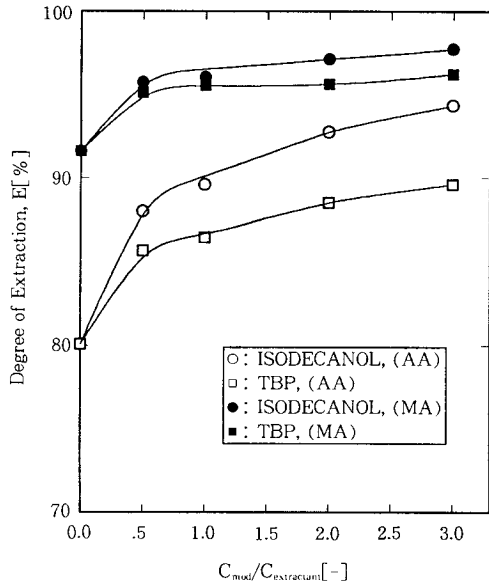


Fig. 9. Effect of modifier on degree of extractions of acrylic acid & methacrylic acid with tri-n-octyl amine in n-butylacetate.

MIBK의 평형상수가 가장 높았다.

반응온도가 추출도에 미치는 영향은 본 연구에서는 검토하지 않았으나, Tamada와 King[7]에 의하면 유기용매상에서 추출제-유기산 복합체형성 반응추출시 주어진 온도범위에서 Gibbs 자유에너지가 일정하다면 평형상수 K_c 는 다음과 같이 정의 된다.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (21)$$

위 식(21)에서 ΔG 가 음의 수치이므로 온도가 증가하면 평형상수 K_c 는 감소하게 된다. 또한 이론식(18), (19)에서 알 수 있듯이 분배계수 K_A 및 K_{comp} 는 온도가 증가하면 감소하는 경향을 나타내게 된다. 따라서 평형 추출 관계에 의해 추출도(E) 또한 반응온도가 증가하면 당연히 감소하는 것을 알 수 있었다.

4.6. Modifier의 영향

유기산-아민 추출제의 복합체는 유기용매상과 수용액상의 계면에서 제3의 유기상인 에멀존을 형성하는 경우가 많다. 제3상 즉, 에멀존이 생기는 것을 방지하기 위하여 물에 대한 용해도가 낮고, 극성 결합을 나타내는 탄소사슬이 긴 지방족 알콜인 iso-

decanol과 알킬포스페이트인 TBP를 modifier로 사용하였다.

Fig. 9는 추출제로 10wt% TOA를, 용매로 n-BAC를 사용하여 modifier와 추출제의 농도비($C_{mod}/C_{extractant}$)를 0.5에서 3까지 변화시켰을 때의 아크릴산과 메타크릴산의 추출도를 나타내었다. 실험 결과 modifier가 산의 추출도에 미치는 영향은 두 산의 경우 똑 같이 물에 대한 용해도가 적은 isodecanol이 TBP보다 좋은 효과를 나타내었고, modifier와 추출제의 농도비가 커질수록 각 산의 추출도도 증가하였다. 즉 아크릴산의 경우 modifier가 없는 반응추출과 비교하여 modifier와 추출제의 농도비가 0.5일때 7.5~10 로 크게 향상되었고, 메타크릴산의 경우는 5.5%로써 상승률이 낮았다. 이는 아크릴산의 경우는 반응추출시와 modifier를 첨가한 반응추출을 비교하면 유기상의 극성이 높아진 결과로 보이며, 메타크릴산의 경우도 추출도는 약간 상승하나 반응추출시의 높은 추출도를 고려하면 modifier의 효과가 아크릴산에 비하여 적게 작용한 것으로 판단된다.

5. 결 론

아크릴산과 메타크릴산의 반응추출시 추출도에 미치는 추출제 및 용매의 용해도인자의 영향을 규명하기 위하여 추출제의 종류와 농도 및 용매 등을 변화시켜 연구한 결과 본 실험 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 추출제의 선택에서 반응추출시 3급 아민인 TOA가 다른 추출제에 비하여 추출도가 제일 좋았다. 수용액상에서 유기산의 초기농도를 0.1M로, 용매는 n-BAC를 사용할 때 추출제는 OA(1급 아민), Aliquat 336(4급암모늄염), DOA(2급) 및 TOA(3급)의 순으로 추출도가 증가하였다.

2. 수용액상에서 유기산의 초기농도를 0.1M로, 용매는 n-BAC를 사용할 때 추출제인 DOA 및 TOA의 농도 증가에 따라 아크릴산 및 메타크릴산의 각각의 추출도는 증가하였으나, 추출제의 농도가 60wt% 이상에서는 거의 일정하였다. 또한, 같은 추출조건에서는 아크릴산 보다 메타크릴산의 경우가 높은 추출도를 나타내었다.

3. 유기산의 반응추출실험에서 용매의 선택은 유전상수보다는 용도해도인자에 의한 선택이 신뢰성이 있었고, 분배계수는 케로진, 크실렌, 클로로포름,

MIBK 및 n-BAc 의 순서로 높아졌다. 또한, 반응추출에서 추출도는 물리추출의 경우보다 용매에 따라서 2~9배 정도 증가하였다.

4. 아크릴산과 메타크릴산의 추출에서 modifier인 isodecanol이 TBP보다 높은 추출도를 가졌으며, modifier와 추출제의 농도비가 커질수록 증가하였다. 즉 아크릴산의 경우 modifier가 없는 반응추출과 비교하여 modifier와 추출제의 농도비가 0.5일때 7.5~10%로 크게 향상되었고, 메타크릴산의 경우는 5.5%로써 상승률이 낮았다.

기호 설명

Symbol	Definition	Typical Unit
$A^-_{.aq}$	dissociated acid anion of organic acid in aqueous phase	[mol/ℓ]
$C_{H^+}^{.aq}$	concentration of dissociated hydrogen ion of acid in aqueous phase	[mol/ℓ]
$C_{R.org}$	concentration of extractant in organic phase	[mol/ℓ]
$C_{RHA.org}$	concentration of associated acid-amine complex in organic phase	[mol/ℓ]
ΔH_m	enthalpy change by mixing	[J]
ΔH_i^v	enthalpy change of vaporization of component i	[J]
$H^+_{.aq}$	dissociated hydrogen ion of acid in aqueous phase	[mol/ℓ]
n_D	refractive index	[-]
$R_{.org}$	refers to extractant in organic phase	[-]
R	gas constant	[J/K mol]
RHA	refers to associated acid-amine complex	[-]
ΔS_m	entropy change by mixing	[J]
T	absolute temperature	[K]
V	molar volume	[m ³ /mol]
V_A	molar volume of solute	[m ³ /mol]
V_{comp}	molar volume of acid-amine complex	[m ³ /mol]
V_i	molar volume of component i	[m ³ /mol]
X_A	mole fraction of solute	[-]

Greek Letters

ϵ	dielectric constant
ϕ_i	volume fraction of component i
ϕ_A	volume fraction of solute
ϕ_s	volume fraction of solvent
μ	dipole moment

Subscripts

A^-	refers to anion of organic acid
aq	refers to aqueous phase
HA	refers to organic acid
org	refers to organic phase
RHA	refers to associated acid-amine complex

Superscripts

T	refers to total
V	refers to vaporization

참고 문헌

1. N. L. Ricker, J. M. Michaels, and C. J. King, *J. Separ. Proc. Technol.*, **1**, 36(1979).
2. M. J. Hampe, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 669 (1985).
3. P. R. Kiezyk, and D. Mackay, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 741(1973).
4. J. H. Hildebrand, and R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood(1962).
5. K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76(1970).
6. C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**, 2(1969).
7. J. A. Tamada, A. S. Kertes, and C. J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1319(1990).
8. S. Sierkeirski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 205 (1962).
9. A. S. Kertes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 209 (1965).
10. H. Freiser, *Anal. Chem.*, **41**, 1354(1969).
11. S. Wingefors, *Acta Chemica Scandinavica*, **A 34**, 297(1980).
12. J. Brandrup, and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, New York (1989).
13. Sumitomo Chem. Co. Ltd., *DE Pat.* 2161525 (1971).

14. H. Matsumura, M. Otani, F. Murakami, Japan Pat. 56016438(1979).
15. Daicel Chem. Ind. Ltd., Japan Pat. 57095948 (1980).
16. F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", **A1, 161**, VCH Co., 5th/Ed., New York(1985).
17. B. Elvers, S. Hawkins, and G. Schulz, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", **A16, 441**, VCH Co., 5th/Ed., New York (1990).
18. A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida(1983).
19. T. C. Lo, M. H. I. Baird, and C. Hanson, "Hand Book of Solvent Extraction", John Wiley & Sons, New York(1983).
20. L. Handojo, "Trennung von Asparaginsäure und Arginin mittels Reaktive- extraktion", Dissertation, Hannover University, Hannover (1988).
21. H. S. Lee, and A. S. Kang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 90(1994).
22. H. Burrel, *J. Paint Technol.*, **40**, 197(1968).
23. R. Lambourne, "Paint and Surface Coating: Theory and Practice", John Wiley & Sons, New York(1987).
24. 有機合成化學協會編, "溶劑ポケットブック", オーム社, 第1版, 東京(1994).
25. J. H. Hildebrand, and R. L. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", Rheinhold Pub. Co., New York(1950).
26. J. M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", 269, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., (1969).
27. I. Kojima, M. Yoshida, and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 987(1970).
28. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *J. Sep. Proc. Technol*, **1**, 23(1980).
29. J. D. Crowley, G. S. Teague, Jr., and J. W. Lowe, Jr., *J. Paint Technol.* **39**, 19(1967).
30. J. L. Gardon, *J. Paint Technol.*, **38**, 43(1966).