

## 회분식 반응 증류에 의한 lactic acid의 분리 특성

최 종 일 · 홍 원 희

한국과학기술원 화학공학과

(접수 : 1999. 1. 23., 게재승인 : 1999. 3. 22.)

### Separation Characteristics of Lactic Acid by Batch Reactive Distillation

Jong-il Choi and Won Hi Hong†

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea

(Received : 1999. 1. 23., Accepted : 1999. 3. 22.)

Lactic acid was reacted with alcohol into lactate ester, and lactate ester produced in esterification reaction was distilled simultaneously with hydrolysis reaction into lactic acid. When the yields of lactic acid recovered by batch reactive distillations with various alcohols were compared, the yield of lactic acid was increased as the volatility of lactate ester was increased. In this batch reactive distillation, because the mixtures condensed in partial condenser were flown to reboiler through distillation column, the recovery yield of lactic acid was affected by operation temperature of partial condenser. Hydrolysis reaction into lactic acid in distillation column rarely occurred because of short retention time of lactate ester and water. Lactate ester was reacted into lactic acid in reboiler.

Key Words : lactic acid, reaction, distillation, acidic resin

### 서 론

우수한 기계적 물성과 합성 기술의 발전을 통해, 석유합성 고분자는 산업화된 일상생활에 필수불가결한 것이 되었다. 그러나, 이러한 석유합성 고분자는 내구성과 비생분해성으로 인하여 사용 후 처리에 있어서 심각한 환경문제를 야기시키고 있다. 이러한 폐석유합성 고분자에 의한 환경 문제의 해결책으로써 석유합성 고분자의 대체물질로서 생분해성 고분자의 사용이 제안되고 있다. 여러 생분해성 고분자들 가운데, 생체적합성과 생분해성을 가진 polylactide는 상용 석유합성 고분자의 대체물질로써 뿐만 아니라, 수술용 봉합사, 약물전달 시스템, 그리고 신체내에서 뼈의 고정 등 많은 의약품 분야에서 사용되고 있다 (1). 이러한 polylactide의 화학적 생산을 위하여서, 단량체로써 고순도의 lactic acid가 요구된다. 현재 lactic acid는 *Lactobacillus* 류의 박테리아의 발효에 의하여 비교적 낮은 가격에 생산되어지고 있다. 그러나 박테리아의 발효로부터 얻어진 lactic acid의 정제는 낮은 증기압, lactic acid 분자들의 자체적인 에스테르화 반응, 그리고 베지내의 여러 불순물 등으로 인한 어려움을 가지고 있다. 지금까지 발효에 의하여 생산된 lactic acid의 정제 방법으

로는 결정화 (2), 용매추출 (3, 4, 5), 그리고 여과-활성탄 처리-증발 등의 방법 (6)이 있다. 그러나 이러한 정제 방법은 고분자 합성을 위한 단량체 생산을 위해서는 높은 생산비용 또는 낮은 순도로 인한 문제점을 가지고 있다. Lactic acid에 대한 alcohol의 높은 선택성과 반응성을 이용하여, lactic acid와 alcohol의 에스테르화 반응을 이용하는 방법이 고순도의 lactic acid를 얻기 위하여 제안되었다 (7). 이 공정에서, lactic acid는 alcohol과의 에스테르화 반응하여 휘발성이 있는 lactate ester로 변화되고, lactate ester는 증류에 의해 분리되며, 분리된 lactate ester는 물과 반응하여 lactic acid로 수화된다. 그러나, 이러한 일련의 과정은 비록 고순도의 lactic acid를 얻을 수 있지만, 반응과 정제를 위한 많은 장치가 필요하다. 그래서 최근 반응증류, 즉 반응이 동시에 일어나는 증류가 lactic acid의 정제를 위해 연구되었다 (8). 발효에 의하여 얻어진 여러 불순물이 포함된 lactic acid 수용액을 methanol과의 반응을 수반하는 회분식 증류에 의하여 lactic acid를 정제하였다 (8). 반응증류의 가장 큰 장점은 반응과 증류가 하나의 장치에서 동시에 일어나기 때문에 장치비가 절감된다는 것이다 (9). 또한 반응 도중에 미반응물이나 생성물이 증류에 의하여 분리되기 때문에 원하는 화학 반응을 효과적으로 이룰 수 있다. 일반적으로 lactic acid의 alcohol과의 에스테르화 반응이나 그 역반응인 수화 반응에 대해서는 황산과 같은 균일상 촉매가 사용되어져 왔지만, 이 경우 장치의 부식, 반응 혼합물로부터의 촉매제거의 어려움, 부반응 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 균일상 촉매로 인한 문제점을 해결하기 위해서 acidic cation exchange resin이 고체 촉매로써 사용되었다(8, 10)

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea  
Tel : 042-869-3919, Fax : 042-869-3910  
e-mail : whhong@hanbit.kaist.ac.kr

본 논문에서는 이러한 lactic acid의 정제를 위해 개발된 회분식 반응 증류의 여러 특성을 연구하였다. 휘발성 있는 lactate ester 생산을 위한 에스테르화 반응에서의 반응물인 alcohol의 영향, 부분응축기의 온도의 영향, 그리고 증류탑 내의 촉매 농도에 대한 영향 등을 재비기에서 회수되지 않는 lactic acid의 회수율의 관점에서 연구하였다.

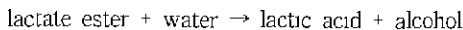
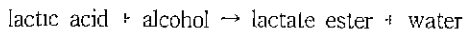
## 재료 및 방법

### 실험재료

Janssen Chimica 사의 20 wt% lactic acid 수용액과 Merck 사 (Whitehouse station, NJ)에서 구입한 methanol과 ethanol이 사용되었다. Sigma 사 (St. Louis, MO)에서 구입한 H 형태의 DOWEX-50W strongly acidic cation exchange resin이 고체 촉매로서 사용되었다. 실험에 앞서, acidic resin은 deionized water로 세척한 후 감압 진공 상태에서 습기를 완전히 제거하기 위하여 하루이상 건조하였다.

### 반응 증류 장치

발효에 의해 얻어진 lactic acid의 농도는 낮기 때문에 높은 수율로 반응하기 위해서는 많은 시간이 요구된다. 그리고 alcohol과의 반응을 수반하는 증류에 의한 lactic acid의 정제에서는 다음의 두 반응이 관제한다.



이들 에스테르화와 그 역반응인 수화의 두 반응이 정제과정에 관여한다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여, 화학반응을 가진 회분식 증류공정을 고안하였다 (8). 화학반응을 가진 회분식 증류공정 장치는 대략적으로 Figure 1에 나타나있다.

공급액이 들어있는 에스테르화 반응기로부터 기화된 혼합물은 증류탑으로 들어가고, 증류탑내에서 응축된 액체는 재비기 쪽으로만 흐르게 되어있다. 전체 응축기에서 응축된 액체는 에스테르화 반응기 쪽으로 흘러 보냈다. 공급액 내의 lactic acid는 에스테르화 반응기에서 alcohol과 반응한다. Acidic resin은 에스테르화 반응의 촉매로서 사용된다. 에스테르화 반응기에서 반응이 진행됨에 따라 상대적으로 휘발도가 높은 미반응물인 alcohol, 물, 그리고 생성물인 lactate ester는 기화되어 증류탑으로 들어간다. 기화된 혼합물은 증류탑을 지나 부분응축기와 전응축기를 거치게된다. 부분응축기에서 우선적으로 휘발성이 낮은 화합물들이 응축되고, 응축된 액체는 증류탑을 지나 재비기쪽으로 흐르게된다. 재비기 내에서는 에스테르화 반응기에서 기화된 혼합물 중에서 상대적으로 휘발성이 낮은 lactate ester와 물이 모이고, 재비기 내에 존재하는 촉매 acidic resin에 의하여 수화 반응으로부터 lactic acid와 alcohol이 얻어지게 된다. 수화 반응에 의해 생성된 휘발성이 낮은 lactic acid는 재비기내에서 액체 상태로 존재하게 되고, 수화 반응의 생성물 중에서 휘발성이 높은 alcohol은 쉽게 기화하여 증류탑을 통해 부분 응축기와 전 응축기 쪽으로 간다. 부분 응축기에서 응축되지 않은 비응축 혼합물은 휘발성이 가장 높은 alcohol이 주된 성분을 이루고 있다. 이러한 혼합물은 부분응축기 위에 위치한 전 응축기에서 응축되어 에스테르화 반응기 쪽으로 재순환 된다. 에스테르화 반응의 반응물이며 수화 반응의 생성물인, 휘발성이 가장 높은 alcohol은

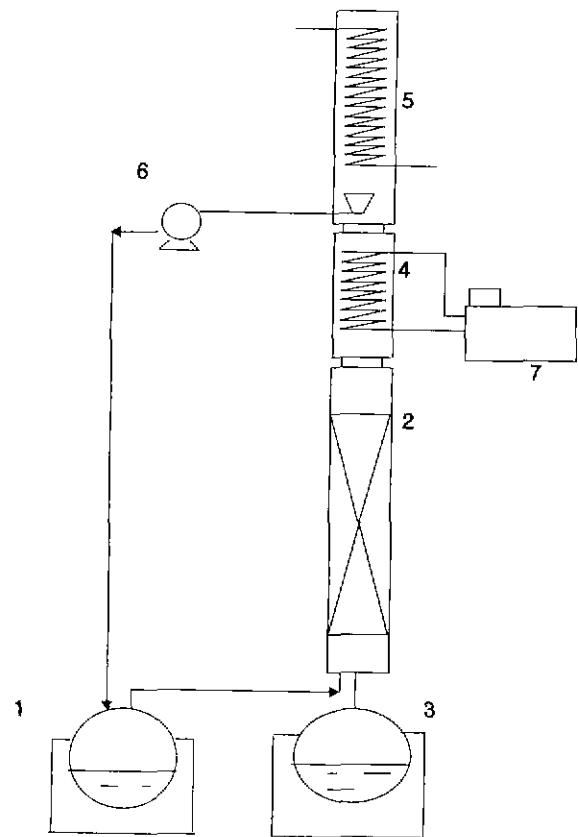


Figure 1. The schematic diagram of the distillation apparatus with chemical reactions (1 : Feed vessel, 2 : Packed column, 3 : Reboiler, 4 : Partial condenser, 5 : Total condenser, 6 : Pump, 7 : Temperature controller).

증류탑을 거쳐 전응축기에서 응축되어 다시 에스테르화 반응기 쪽으로 재순환된다. 결과적으로 공급액 내의 lactic acid는 에스테르화 반응기에서 alcohol과 반응하여 lactate ester로 전환되고, lactate ester는 증류에 의해 정제되어 재비기에서 얻어지고, 재비기에서는 증류와 동시에 수화 반응에 의하여 lactic acid로 전환된다.

증류탑은 절연된 0.9 m 높이와 직경 2.54 cm의 충전탑으로 탑내의 충전물은 glass helices (3×3 mm 크기)를 사용하였다.

### 분석 방법

재비기와 에스테르화 반응기로부터 시료는 유출되어 lactic acid의 농도측정을 위하여 분석되었다. Lactic acid의 농도는 0.1 N NaOH용액을 이용하여 적정에 의한 방법 (11)과 high performance liquid chromatography (HPLC)에 의해 결정되었다. Lactic acid의 회수율은 공급액 내의 lactic acid의 양에 대한 재비기 내의 회수된 lactic acid 양의 비율로써 정의하였다.

## 결과 및 고찰

시간에 따른 재비기에서의 lactic acid의 회수율을 Figure 2에 나타내었다. 시간이 지남에 따라, 얻어진 lactic acid의 회수율은 증가하였다. 재비기 내의 최종 lactic acid의 회수율은 90 wt%

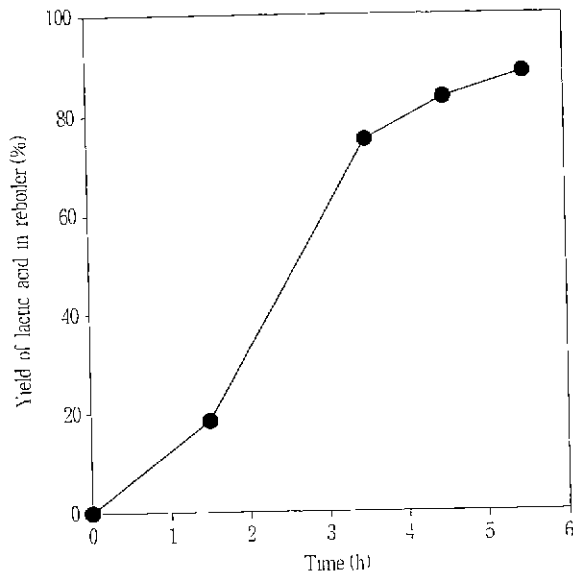


Figure 2. Time profile of the yield of recovered lactic acid (concentration of lactic acid in feed vessel = 17.5 wt%, molar ratio of methanol to lactic acid in feed vessel = 2, amount of acidic resins for esterification and for hydrolysis = each 5 g, temperature of partial condensor = 76 °C)

의 값을 가졌다. 6시간이 경과한 후, 재비기에서의 정제된 lactic acid 의 회수율은 일정한 값을 가졌다

**여러 다른 alcohol과의 반응에 따른 lactic acid의 회수율의 영향**

공급액 내의 lactic acid는 휘발성이 있는 lactate ester로 전환되기 위하여 alcohol과 반응한다. Lactate ester 생성을 위한 반응에서는 지금까지 methanol, ethanol, butanol 등이 반응물로써 사용되어졌다 (7, 11). 본 논문에서는 이러한 다른 alcohol과의 반응에 따른 회분식 반응 종류에 의한 lactic acid의 회수율 영향을 연구하였다. Figure 3은 methanol과 ethanol이 각각 사용될 경우 재비기에서 회수된 lactic acid의 회수율을 나타낸다. 공급액내의 lactic acid가 methanol과 반응할 경우 6시간 이후의 재비기에서의 lactic acid 회수율은 약 90 wt%에 이르렀다. 하지만 methanol 대신 ethanol이 사용되었을 경우 lactic acid의 회수율은 10 wt%에도 이르지 못하였다. 이러한 낮은 회수율은 ethyl lactate의 낮은 휘발성에 기인한다. Table 1에 lactic acid와 alcohol이 반응하여 lactate ester를 생성할 때 사용되는 alcohol과 얻어지는 lactate ester의 끓는점을 나타내었다. 표에서처럼 alcohol의 탄소 원자수가 증가할수록 alcohol이나 lactic acid와의 반응생성물인 lactate ester의 끓는점은 증가를 한다. 본 실험에서 사용되었던 회분식 반응 증류장치에서는 lactic acid와 alcohol과의 반응에 의해 생성된 lactate ester는 기화되어 증류탑으로 흘러간다. 증류탑 바로 위에 위치한 부분 응축기에서 lactate ester는 응축되어 재비기 쪽으로 향하게 된다. 그러므로 많은 양의 lactate ester가 기화된 후 증류를 통해 재비기에 모이기 위해서는 반응에 의해 생성된 lactate ester의 끓는점은 낮아야한다. 그러므로 methyl lactate는 ethyl

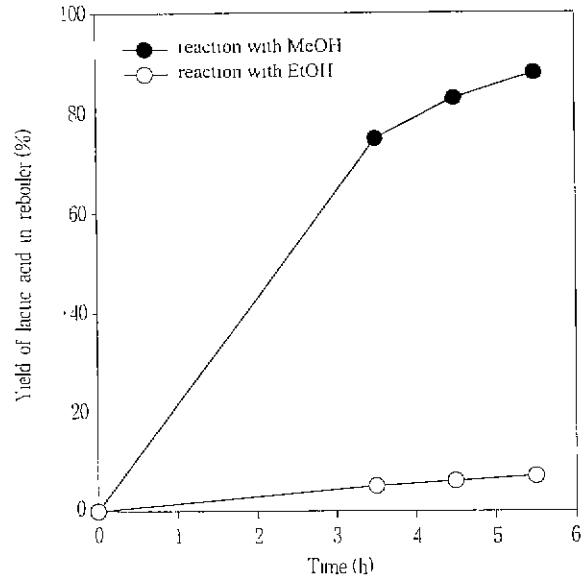


Figure 3. Time profiles of the yield of recovered lactic acid when reacted with methanol and ethanol, respectively (concentration of lactic acid in feed vessel = 17.5 wt%, molar ratio of methanol to lactic acid in feed vessel = 2, amount of acidic resins for esterification and for hydrolysis = each 5 g, temperature of partial condensor = 76 °C)

Table 1. Lactic acid의 에스테르화 반응에 사용된 여러 alcohol과 생성된 lactate ester의 끓는점.

	Methanol	Ethanol	Butanol
Boiling temperature of alcohol	64.7°C	79°C	117°C
Molecular weight of alcohol	32	46	74
Boiling temperature of lactate ester	144°C	154°C	187°C

lactate보다 끓는점이 낮기 때문에 Figure 3에서 보는 것처럼 methanol을 사용할 경우가 ethanol을 사용할 경우보다 높은 회수율을 나타냈다.

반응 alcohol로써 butanol을 사용할 경우는 butyl lactate의 휘발성이 너무 낮으며, butanol의 끓는점이 물보다 높기 때문에 물과 alcohol과의 분리가 이루어지지 않는다. 그러므로 본 실험에서 사용된 반응 증류 장치를 이용할 경우 butanol을 이용한 lactic acid의 회분식 반응 증류는 이루어지지 않는다

이러한 결과로부터 이 후의 모든 실험에서는 반응 alcohol로써 methanol을 이용하는 lactic acid의 회분식 증류 공정을 연구하였다

**부분응축 온도에 따른 효과**

실험에서는 증류탑 위에 두 개의 응축기를 사용하였다. 부분 응축기에서는 끓는점이 상대적으로 높은 methyl lactate와 물을 응축시키는 역할을 하고, 부분응축기 위에 위치하는 전응축기는 부분응축기에서 응축이 안된 휘발성이 높은 methanol을 응축하여 에스테르화 반응기로 재순환시키는 역할을 한다. 부분응축기의 온도를 변화시키는 것은 응축되는 methyl lactate와 물의 양

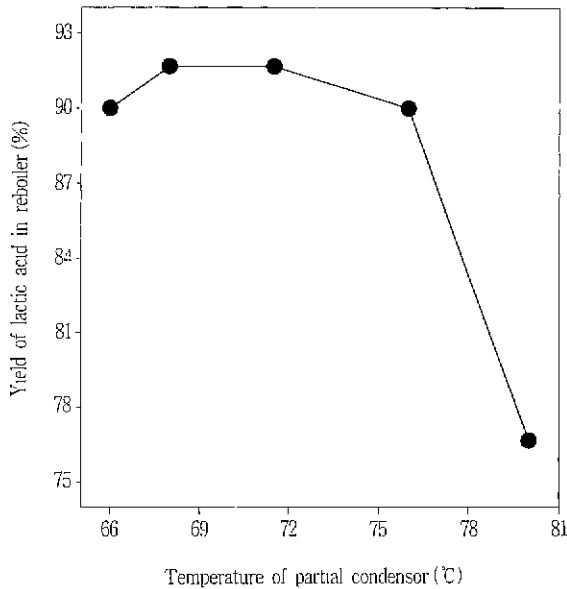


Figure 4. The effect of temperature of partial condenser in the yield (concentration of lactic acid in feed vessel = 17.5 wt%, molar ratio of methanol to lactic acid in feed vessel = 2, amount of acidic resins for esterification and for hydrolysis = each 5 g).

을 변화시키는 의미를 가진다. 즉, 일반 증류에서의 환류비를 조절하는 것과 같은 의미가 된다. 부분응축기의 온도가 증가하면 응축되어 증류탑을 거쳐 재비기로 들어가는 양이 줄어들고, 부분응축기의 온도가 감소하면 응축되어 증류탑을 거쳐 재비기로 들어가는 양은 증가하게 된다. 부분응축기의 온도에 따른 재비기에서의 lactic acid 회수율은 Figure 4에 보여진다. 부분응축기의 온도가 감소할수록 재비기에서 일정 시간(6 h)에 얻어지는 lactic acid의 양은 증가한다. 실험에서 끓는점이 낮은 alcohol은 부분응축기를 통과하여 전응축기에서 응축되어야 하기 때문에 부분 응축기의 온도는 항상 alcohol인 methanol의 끓는점 이상으로 유지하였다.

#### 증류탑 내의 반응 촉매의 영향

반응 촉매로서 사용된 acidic resin은 에스테르화 반응기와 재비기에서 각각 에스테르화 반응과 수화 반응을 위해 사용되어졌다. 본 실험에서 에스테르화 반응기에서 생성된 methyl lactate는 물과 함께 증류탑 위에 위치한 부분응축기에서 응축되어 증류탑을 거쳐 재비기로 흘러간다. 재비기에서는 반응촉매에 의해 lactic acid로의 수화반응이 일어난다. 그러므로 반응물인 methyl lactate와 물은 재비기 뿐 만 아니라, 증류탑에서도 수화반응이 일어날 수 있다. 증류탑 내의 methyl lactate와 물과의 수화 반응을 연구하기 위하여 증류탑 내에 고체 촉매를 첨가한 회분식 반응증류를 실험하였다. 실험에서 증류탑에 재비기에서 사용된 같은 양의 acidic resin을 균일하게 충전하였다. 재비기 내에 acidic resin을 첨가하지 않고 증류탑과 공급액 내에만 acidic resin만을 충전하였을 경우, 시간에 따른 재비기에서의 lactic acid의 회수율은 Figure 5와 같이 나타났다. 그림에서 보여지듯이 증류탑 내에만 acidic resin을 충전하였을 경우 회수율

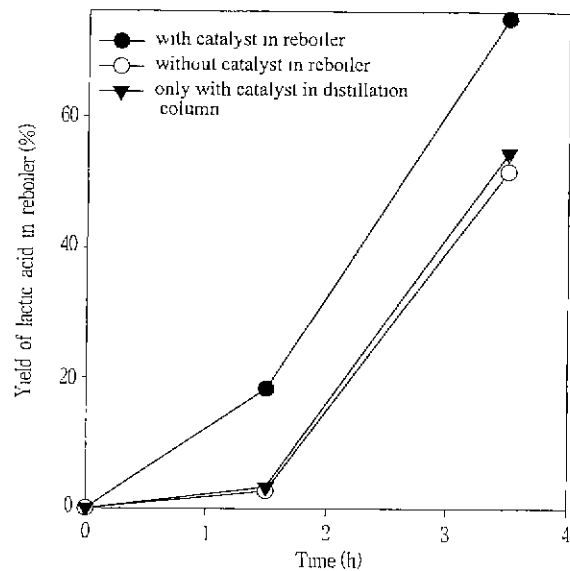


Figure 5 Time profiles of the yield of recovered lactic acid with catalyst in distillation column and without catalyst in distillation column (concentration of lactic acid in feed vessel = 17.5 wt%, molar ratio of methanol to lactic acid in feed vessel = 2, amount of acidic resins for esterification and for hydrolysis = each 5 g, temperature of partial condenser = 76 °C).

은 재비기에 acidic resin을 첨가했을 경우보다 많은 감소율을 나타냈다. 이 회수율은 이전의 실험에서 재비기 내에 반응 촉매가 없을 때 얻어진 회수율과 유사한 값을 가졌다. 이는 부분응축기에서 응축된 methyl lactate와 물이 증류탑 내에서 체류하는 체류시간이 짧기 때문에 lactic acid로의 수화 반응이 충분하게 이루어지지 못하여, 낮은 회수율을 가지게 된 것이다 (10). 또한 재비기 내에 acidic resin이 있으며 증류탑에 acidic resin을 충전시킬 경우는 재비기 내에 acidic resin만이 있는 경우와 유사한 회수율을 보였다.

#### 요 약

본 논문에서 회분식 반응 증류에 의한 lactic acid의 분리 특성을 연구하였다. 휘발성이 있는 lactate ester의 생성을 위한 lactic acid와 alcohol과의 반응에서, 반응에 의해 생성된 lactate ester의 휘발성이 높을수록 증류탑으로 들어가는 lactate ester 양은 증가하여 재비기에서 얻어진 lactic acid의 회수율은 증가하였다. 부분응축기의 온도가 감소할수록 재비기로 포이는 lactate ester 양은 증가하였고 재비기 내의 수화 반응에 의해 얻어지는 lactic acid의 양은 증가하였다. Lactic acid의 정제를 위한 lactate ester와 물과의 수화 반응은, 비록 증류탑 내에서 lactate ester와 물이 반응을 할 수 있으나, 증류탑 내에서의 체류시간이 짧기 때문에 대부분 재비기에서 이루어진다.

#### 참 고 문 헌

1. Lipinsky, E. S. and R. G. Sinclair (1986), Is lactic acid

- a commodity chemical, *Chem Eng Progress*, 82, 26-32.
- 2 Machell, G. (1959), Production and applications of lactic acid, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 283-290.
  3. Annon (1959), Cheaper lactic acid ahead, *Chem Eng News*, 37, 77.
  4. Han, D. H. and W. H. Hong (1996), Reactive extraction of lactic acid with trioctylamine(TOA)/methylene chloride(MC)/n-hexane, *Sep Sci. Technol.*, 31, 1123-1135.
  - 5 Han, D. H. and W. H. Hong (1998), Water enhanced solubilities of lactic acid in reactive extraction using trioctylamine/various active diluents system, *Sep Sci. Technol.*, 33, 271-281
  6. Inskeep, G. C., G. G. Taylor, and W. C. Breitzke (1952), Lactic acid from corn sugar, *Ind. Eng. Chem*, 44, 1955-1966.
  - 7 Smith, L. T. and H. V. Claborn (1939), The production of pure-lactic acid, *Ind. Eng. Chem News Ed.*, 17, 641.
  - 8 Choi, J. and W. H. Hong (1999), Recovery of lactic acid by batch distillation with chemical reaction using ion exchange resin, *J. Chem. Eng. Japan*, in press
  9. Doherty, M. F. and G. Buzad (1992), Reactive distillation by design, *Trans IChemE*, 70, 448-458
  - 10 Choi, J., W. H. Hong, and H. N. Chang (1995), Reaction kinetics of lactic acid with methanol catalyzed by acid resins, *Int J. Chem Kinetics*, 28, 37-41.
  - 11 Troup, R. A. and K. A. Kobe (1950), Analysis of lactic acid-lactate ester systems, *Anal. Chem.*, 22, 545-549.